



**You have downloaded a document from  
RE-BUS  
repository of the University of Silesia in Katowice**

**Title:** Karbonylowe kompleksy renu(I) z ligandami triiminowymi w aspekcie badań strukturalnych i luminescencyjnych

**Author:** Tomasz Klemens

**Citation style:** Klemens Tomasz. (2020). Karbonylowe kompleksy renu(I) z ligandami triiminowymi w aspekcie badań strukturalnych i luminescencyjnych. Praca doktorska. Katowice : Uniwersytet Śląski

© Korzystanie z tego materiału jest możliwe zgodnie z właściwymi przepisami o dozwolonym użytku lub o innych wyjątkach przewidzianych w przepisach prawa, a korzystanie w szerszym zakresie wymaga uzyskania zgody uprawnionego.



UNIWERSYTET ŚLĄSKI  
W KATOWICACH



Biblioteka  
Uniwersytetu Śląskiego



Ministerstwo Nauki  
i Szkolnictwa Wyższego

Uniwersytet Śląski

Instytut Chemii



Karbonylowe kompleksy renu(I)  
z ligandami triiminowymi w aspekcie  
badań strukturalnych i luminescencyjnych

**mgr Tomasz Klemens**

Promotor:

prof. dr hab. Barbara Machura

Promotor pomocniczy:

dr Anna Świtlicka

Katowice 2020

*Serdecznie dziękuję mojej promotorce, Pani prof. Barbarze Machurze  
za wsparcie, dobre porady oraz krytyczne uwagi, które pozwoliły na  
zakończenie niniejszej pracy doktorskiej.  
Pragnę również bardzo gorącą podziękować mojej żonie Natalii za  
wsparcie, cierpliwość i znoszenie mojej zgryźliwości podczas pisania  
tej pracy*

Wykonane badania zostały częściowo sfinansowane ze środków NCBiR w ramach projektu PBS2/A5/40/2014 **„Innowacyjne materiały i nanomateriały z polskich źródeł renu i metali szlachetnych dla katalizy, farmacji i organicznej elektroniki”** oraz ze środków NCN w ramach grantu OPUS DEC-2017/25/B/ST5/01611 **„Od nowych kompleksów renu(I) z ligandami triiminowymi do efektywniejszych materiałów foto- i elektroluminescencyjnych”**. Obliczenia zostały przeprowadzone na komputerach Wrocławskiego Centrum Sieciowo-Superkomputerowego (<http://www.wcss.wroc.pl>) w ramach grantu obliczeniowego nr 18.

# 1 Spis treści

2	Wykaz skrótów.....	6
3	Wstęp.....	9
4	Część literaturowa .....	11
4.1	Zjawisko luminescencji .....	11
4.2	Aparatura i metody określania podstawowych parametrów w pomiarach fotoluminescencyjnych.....	13
4.2.1	Widma emisji i wzbudzenia .....	13
4.2.2	Czasy życia.....	14
4.2.3	Wydajność kwantowa .....	19
4.3	Metody ultraszybkiej spektroskopii femtosekundowej .....	21
4.4	Właściwości luminescencyjne karbonylowych związków renu(I) z ligandami diiminowymi .....	23
4.4.1	Zjawisko podwójnej emisji (dual-emission) w trójkarbonylowych związkach koordynacyjnych renu(I) .....	35
4.5	Metody spektroskopii ultraszybkiej w badaniach karbonylowych związków renu(I) z ligandami diiminowymi .....	36
4.6	Potencjał trójkarbonylowych związków koordynacyjnych renu(I) w technologii organicznych diod elektroluminescencyjnych (OLED) .....	40
4.7	Karbonylowe związki koordynacyjne renu(I) z ligandami 2,2':6',2''-terpirydynowymi i ich analogami .....	43
4.8	Cel badań .....	46
5	Część praktyczna.....	48
5.1	Odczynniki i ligandy triiminowe .....	48
5.2	Metody badawcze .....	49
5.2.1	Rentgenowska analiza strukturalna .....	49
5.2.2	Spektroskopia NMR .....	49
5.2.3	Spektroskopia IR .....	50
5.2.4	Analiza elementarna .....	50

5.2.5	Spektrometria mas .....	50
5.2.6	Analiza termiczna.....	50
5.2.7	Elektrochemia.....	51
5.2.8	Spektrofotometria absorpcyjna .....	51
5.2.9	Fotoluminescencja.....	51
5.2.10	Obliczenia kwantowochemiczne.....	52
5.2.11	Elektroluminescencja .....	53
5.2.12	Struktura warstwy aktywnej urządzeń OLED .....	53
5.3	Synteza związków $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\kappa^2\text{-terpy})]$ , $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\kappa^2\text{-dtpy})]$ i $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\kappa^2\text{-dppy})]$ 54	
5.4	Prezentacja i dyskusja wyników badań własnych .....	71
5.4.1	Struktura molekularna kompleksów renu $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\kappa^2\text{-terpy})]$ , $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\kappa^2\text{-dtpy})]$ i $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\kappa^2\text{-dppy})]$ .....	71
5.4.2	Właściwości termiczne.....	92
5.4.3	Elektrochemia.....	96
5.4.4	Spektroskopia UV-Vis .....	100
5.4.5	Spektrofluorymetria .....	111
5.4.6	Obliczenia DFT .....	126
5.4.7	Elektroluminescencja i urządzenia OLED .....	148
6	Podsumowanie .....	155
7	Bibliografia.....	158
8	Dorobek naukowy .....	164
9	Aneks.....	168

## 2 Wykaz skrótów

2D COSY – dwuwymiarowa spektroskopia korelacyjna (2D CORrelation SpectroscopY)

ADC – przetwornik analogowo-cyfrowy (Analogue-to-Digital Converter)

AFM – mikroskopia sił atomowych (Atomic Force Microscopy)

bpy – 2,2'-bipirydyna

CASSCF – metoda pola samouzgodnionego dla kompletnej przestrzeni aktywnej (Complete Active Space Self-Consistent Field)

CCD - układ ze sprzężeniem ładunkowym (Charge-Coupled Device)

CFD – dyskryminator (Constant Fraction Discriminator)

DAS – widma składowych czasowych (Decay Associated Spectra)

DFT – teoria funkcjonalów gęstości (Density Functional Theory)

DMSO – dimetylosulfotlenek (DiMethyl SulfOxide)

dppy – 2,6-dipirazyropyrydyna

DSC – różnicowa kalorymetria skaningowa (Differential Scanning Calorimetry)

dtpy – 2,6-ditazolopyrydyna

EA – powinowactwo elektronowe (Electron Affinity)

EEP – potencjał ekstrakcji elektronów (Electron Extraction Potential)

E<sub>g</sub> – przerwa energetyczna

EGL – prawo odstępu energetycznego (Energy Gap Law)

ESI-MS – spektrometria mas z jonizacją za pomocą elektrospreju (ElectroSpray Ionization Mass Spectroscopy)

EtOH – etanol

FRET – rezonansowe przeniesienie energii Förstera (Förster Resonance Energy Transfer)

GGA – uogólnione przybliżenie gradientowe (Generalized Gradient Approximation)

HEP – potencjał ekstrakcji dziur (Hole Extraction Potential)

HMBC – heterojądrowa korelacja dalekiego zasięgu (Heteronuclear Multiple Bond Coherence)

HMQC – heterojądrowa korelacja z detekcją przejść wielokwantowych (Heteronuclear Multiple Quantum Correlation)

HOMO – najwyżej leżący zajęty orbital molekularny (Highest Occupied Molecular Orbital)

HPLC – wysokosprawna chromatografia cieczowa (High-Performance Liquid Chromatography)

HSOMO – najwyżej leżący pojedynczo obsadzony orbital molekularny (Highest Single Occupied Molecular Orbital)

ICT – przeniesienie ładunku wewnątrz cząsteczki (Intramolecular Charge Transfer)

IL – wewnątrz liganda (IntraLigand)

ILCT – przeniesienie ładunku wewnątrz ligandu (IntraLigand-Charge-Transfer)

IP – potencjał jonizacji (Ionization Potential)

IR – spektroskopia w podczerwieni (InfraRed spectroscopy)

IRF – funkcja odpowiedzi aparatu (Instrument Response Function)

ITO – tlenek indowo-cynowy (Indium-Tin Oxide)

$\kappa^2$  – koordynacja bidentna

$\kappa^3$  – koordynacja tridentna

LLCT – przeniesienie ładunku z ligandu na ligand (Ligand-to-Ligand-Charge-Transfer)

LMCT – przeniesienie ładunku z ligandu na metal (Ligand-to-Metal-Charge-Transfer)

LRS – rozdzielone dalekozasięgowo (Long-Range Separated)

LSOMO – najniżej leżący pojedynczo obsadzony orbital molekularny (Lowest Single Occupied Molecular Orbital)

LUMO – najniżej leżący niezajęty orbital molekularny (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)

MC – zlokalizowane na metalu (Metal-Centered)

MCS – skalowanie wielokanałowe (Multi-Channel Scaling)

MeCN – acetonitryl

MeOH – metanol

MLCT – przeniesienie ładunku z metalu na ligand (Metal-to-Ligand-Charge-Transfer)

MLLCT – przeniesienie ładunku z metalu i ligandu na ligand (Metal-Ligand-to-Ligand-Charge-Transfer)

MS-CASPT2 – wielostanowy rachunek zaburzeń drugiego rzędu dla kompletnej przestrzeni aktywnej (Multi-State Complete Active Space Second-order Perturbation Theory)

$N^{\wedge}N$  – ligand diiminowy lub triiminowy

NIR – spektroskopia w zakresie bliskiej podczerwieni (Near-InfraRed spectroscopy)

NMR – magnetyczny rezonans jądrowy (Nuclear Magnetic Resonance)

OLED – organiczna dioda elektroluminescencyjna (Organic Light-Emitting Diode)

PBD – 2-(4-tert-butylofenyl)-5-(4-bifenylyl)-1,2,4-oksadiazol

PCM – model spolaryzowanego kontinuum (Polarizable Continuum Model)

PEDOT:PSS – poli(3,4-(etylenodioksy)tiofen):poli-(styrenosiarczan)



Ph – fenylo

phen – 1,10-fenantrolina

PVK – poli(9-winylokarbazol)

RMS – chropowatość (Root-Mean-Square roughness)

SBLCT – przeniesienie ładunku z wiązania sigma na ligand (Sigma-Bond-to-Ligand-Charge-Transfer)

SMD – model solwatacji oparty na gęstości (Solvation Model Density)

TAC – przetwornik czasu do amplitudy (Time-to-Amplitude Converter)

TCSPC – czasowo skorelowane zliczanie pojedynczych fotonów (Time-Correlated Single Photon Counting)

TD-DFT – czasowo zależna teoria funkcjonałów gęstości (Time-Dependent Density Functional Theory)

*terpy* – 2,2':6',2''-terpirydyna

T<sub>g</sub> – temperatura zeszklenia

TGA – analiza termogravimetryczna (ThermoGravimetric Analysis)

T<sub>m</sub> – temperatura topnienia

U<sub>eq</sub> – równoważny współczynnik temperaturowy

U<sub>iso</sub> – izotropowy współczynnik temperaturowy

UV-Vis – spektroskopia w zakresie nadfioletu i światła widzialnego (UltraViolet and Visible light spectroscopy)

XLCT – przeniesienie ładunku z halogenu na ligand (halogen-to-Ligand-Charge-Transfer)

XPM – wzajemna modulacja fazy (cross Phase Modulation)

η – współczynnik załamania

λ<sub>electron</sub> – energia reorganizacji elektronów

λ<sub>Em</sub> – długość fali emisji

λ<sub>Ex</sub> – długość fali wzbudzenia

λ<sub>hole</sub> – energia reorganizacji dziur

τ – czas życia luminescencji

φ – wydajność kwantowa luminescencji

### 3 Wstęp

Ren został otrzymany w 1925 roku przez Waltera Noddacka, Idę Tacke oraz Otto Berga i od tego czasu przeszedł długą drogę od nowo poznanego pierwiastka do ważnego elementu współczesnej technologii. Metaliczny ren charakteryzujący się bardzo wysoką temperaturą topnienia (3185 °C), twardością, odpornością na ścieranie oraz biernością wobec wielu czynników chemicznych, znalazł szereg praktycznych zastosowań, z których najważniejszym jest wytwarzanie wytrzymałych stopów używanych przez przemysł lotniczy i kosmiczny.

Duże znaczenie mają również związki koordynacyjne, w których ren stanowi jon centralny. Kompleks  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{phen})]$  był pierwszym karbonylowym związkiem metalu przejściowego, wykazującym luminescencję w temperaturze pokojowej w roztworze. Od czasu tego odkrycia opisanego przez Wrightona i Morse'a w 1974 duża ilość fotoluminescencyjnych trikarbonylowych związków renu(I) z ligandami diiminowymi opartymi na pochodnych 1,10-fenantroliny (R-phen) i 2,2'-bipirydyny (R-bpy) została otrzymana i gruntownie przebadana. Związki te pozostają w centrum naukowego zainteresowania w głównej mierze ze względu na ich potencjalne zastosowanie w urządzeniach do konwersji energii słonecznej, sensorach luminescencyjnych, fotosensytyzacji substancji organicznych, organicznych diod elektroluminescencyjnych (OLED) oraz w innych dziedzinach takich jak kataliza i chemia medyczna.

W ramach niniejszej pracy doktorskiej badałem wpływ modyfikacji pochodnych 2,2':6',2''-terpirydyny (*terpy*), 2,6-ditiazolopirydyny (*dtpy*) i 2,6-dipirazynopirydyny (*dppy*), na właściwości optyczne karbonylowych związków koordynacyjnych renu(I). Inspiracją do podjęcia prac badawczych w tym zakresie były wyniki badań eksperymentalnych i teoretycznych Wanga i współpracowników oraz Velmurugana i Venuvanalingama, dotyczące możliwości polepszenia właściwości emisyjnych kompleksu  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{terpy})]$  poprzez modyfikacje strukturalne liganda terpirydynowego, jak również możliwości wykorzystania tego typu związków w technologii OLED. W porównaniu do gruntownie przebadanych związków typu  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{R-bpy})]$  oraz  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{R-phen})]$ , kompleksy renu(I) z pochodnymi 2,2':6',2''-terpirydyny były słabo opisane w literaturze. Natomiast zdolności koordynacyjne 2,6-ditiazolopirydyny i 2,6-dipirazynopirydyny - ligandów zaprojektowanych jako analogi 2,2':6',2''-terpirydyny - wobec ugrupowania  $\{\text{Re}(\text{CO})_3\}$  zostały zbadane po raz pierwszy.

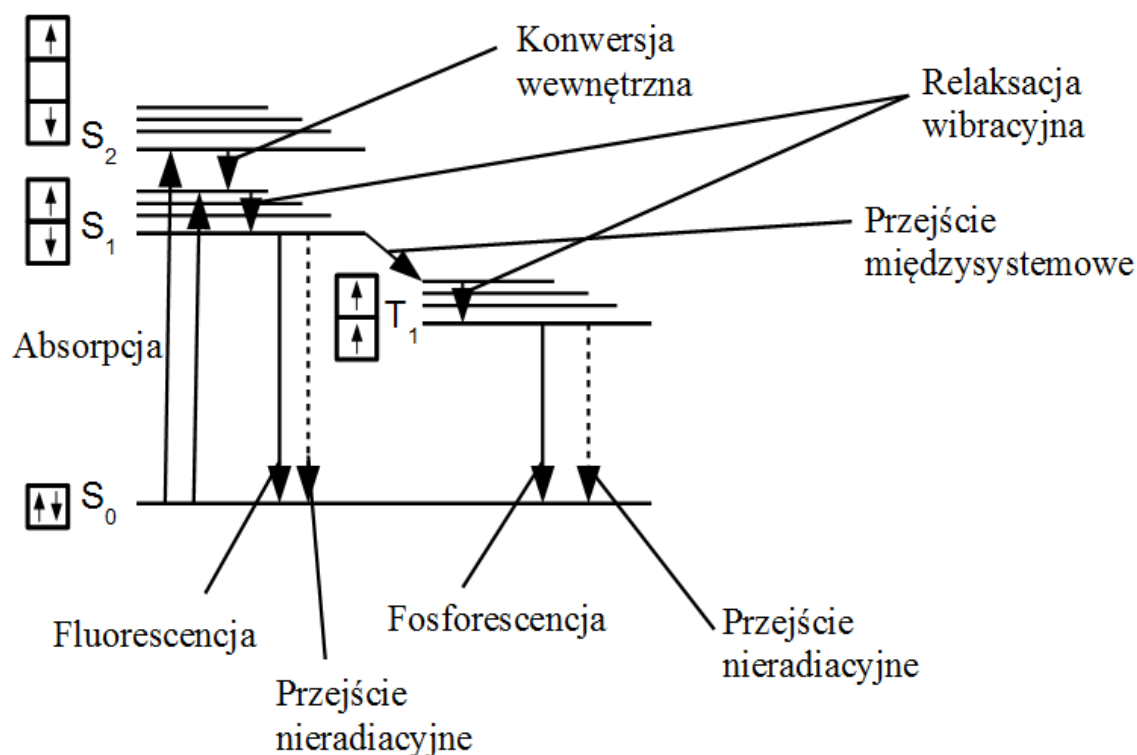
W rezultacie przeprowadzonych prac badawczych przedstawiłem szereg zależności pomiędzy właściwościami optycznymi związków  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\kappa^2\text{-N}^{\wedge}\text{N})]$  a strukturą liganda organicznego, istotnych z punktu widzenia projektowania nowych materiałów luminescencyjnych, jak również dokonałem wstępnej oceny tej grupy związków do zastosowań w technologii OLED.

## 4 Część literaturowa

### 4.1 Zjawisko luminescencji

Zgodnie z definicją luminescencja jest emisją światła przez dowolną formę materii, jednak w przeciwieństwie do żarzenia nie wymaga dostarczenia energii w postaci ciepła. Jest to bardzo ważne rozróżnienie, ponieważ wyklucza efekty związane z promieniowaniem ciała doskonale czarnego – dowolna substancja ogrzana do odpowiedniej temperatury zacznie emitować światło widzialne (o ile wcześniej się nie rozłoży, jednak wtedy światło mogą emitować produkty rozkładu). W zależności od bodźca, który spowodował emisję, luminescencję można podzielić na kilka różnych typów, w tym chemoluminescencję, bioluminescencję, elektroluminescencję, radioluminescencję, mechanoluminescencję, sonoluminescencję lub fotoluminescencję. W przypadku fotoluminescencji, którą zajmuję się w swojej pracy, wzbudzenie prowadzące do emisji światła jest spowodowane absorpcją światła o innej długości fali. Po wzbudzeniu następują różne procesy relaksacji (patrz Rysunek 1) i zaabsorbowane fotony są wypromieniowywane. Ponieważ procesy relaksacji prowadzą do strat energii, wyemitowane światło jest przesunięte batochromowo (w stronę większej długości fali) w stosunku do zaabsorbowanego. Efekt ten został nazwany przesunięciem Stokesa, na cześć jednego z twórców tej dziedziny nauki.

Emisja może zachodzić ze stanu singletowego lub trypletowego. Jeżeli zachodzi ze stanu singletowego, jest przeważnie procesem szybkim, zanika do kilkudziesięciu nanosekund po wzbudzeniu i określana jest mianem fluorescencji. Z drugiej jednak strony emisja może zachodzić ze stanu trypletowego, a wtedy jest to przeważnie zjawisko zdecydowanie dłuższe, nawet do kilku rzędów wielkości. Stany singletowe mogą się zmienić w stany trypletowe poprzez przejście międzysystemowe, które w większości przypadków jest procesem zabronionym. To ograniczenie jest jednak częściowo lub całkowicie znoszone przez efekt ciężkiego atomu – silne sprzężenie spinowo-orbitalne występujące na skutek obecności atomu ciężkiego umożliwia zmianę multipletowości. Takim ciężkim atomem może być nawet siarka, ale zdecydowanie bardziej widoczne są skutki powodowane przez atomy metali przejściowych leżących w 5. i 6. okresie układu okresowego. Wygodnym sposobem przedstawienia zależności pomiędzy stanami energetycznymi i właściwościami optycznymi jest diagram Jabłońskiego, przytoczony tutaj w uproszczonej formie (Rysunek 1).



**Rysunek 1.** Uproszczony diagram Jabłońskiego.

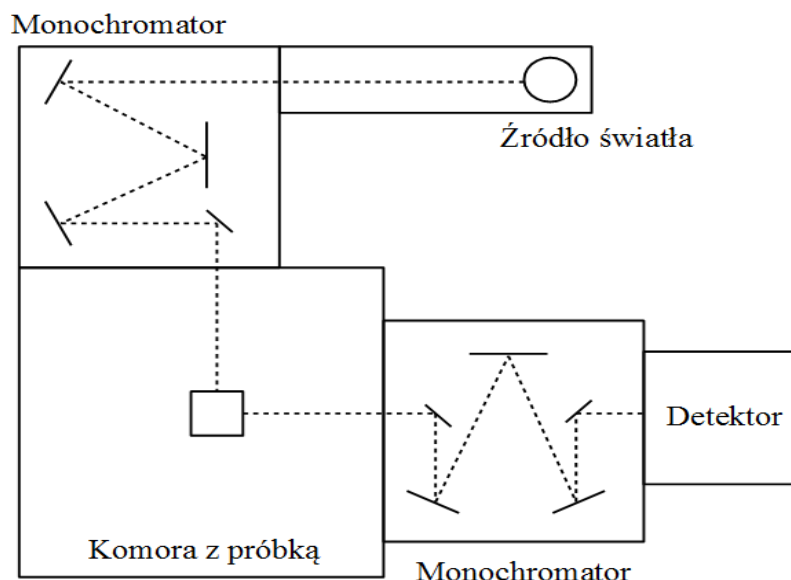
Ważnymi parametrami opisującymi fotoluminescencję są długość fali wzbudzenia ( $\lambda_{\text{Ex}}$ ), długość fali emisji ( $\lambda_{\text{Em}}$ ), czas życia luminescencji ( $\tau$ ) oraz wydajność kwantowa ( $\phi$ ). Wartości  $\lambda_{\text{Ex}}$  i  $\lambda_{\text{Em}}$  dostarczają informacji o energii absorbowanego i wypromieniowanego kwantu światła. Natomiast kształt pasma wzbudzenia i emisji może wskazywać na charakter przejścia odpowiedzialnego za zjawisko luminescencji w danym przypadku. Ogólną własnością fotoluminescencji jest jej niezależność od długości fali wzbudzenia, co jest znane jako zasada Kashy-Wawiłowa<sup>1</sup>. Wynika ona z faktu, że w większości przypadków substancje fotoluminescencyjne emitują z najniżej leżącego wzbudzonego stanu elektronowego, a prowadzące do niego procesy relaksacji są na tyle szybkie ( $10^{-12}$  s), że nie można ich zarejestrować bez zastosowania metod spektroskopii ultraszybkiej. Występują jednak wyjątki od reguły Kashy-Wawiłowa, związane z dużą lepkością rozpuszczalnika, w którym jest rozpuszczony luminofor lub z istnieniem dobrze rozdzielonych wzbudzonych stanów elektronowych w cząsteczce luminofora. Czas życia ( $\tau$ ) mówi o tym, w jakim czasie populacja wzbudzonych cząsteczek zmniejszy się do  $1/e$  ( $\approx 36,8\%$ ) wartości początkowej. Z kolei wydajność kwantowa ( $\phi$ ) opisuje jaka ilość zaabsorbowanej energii jest wypromieniowana podczas emisji. W przypadku badań biochemicznych stosuje się też

pomiary anizotropii emisji, która dostarcza informacji na przykład o wielkości oraz kształcie białek, a także o sztywności otoczenia luminoforów.<sup>2</sup>

## 4.2 Aparatura i metody określania podstawowych parametrów w pomiarach fotoluminescencyjnych.

### 4.2.1 Widma emisji i wzbudzenia

Podstawowymi częściami aparatu do pomiaru widm wzbudzenia i emisji (spektrofluorymetru) jest źródło wzbudzenia (zazwyczaj lampa ksenonowa), monochromator dobierający odpowiednią długość fali wzbudzenia (zazwyczaj oparty na siatkach dyfrakcyjnych lub pryzmatach), komora z próbką do pomiaru, monochromator dobierający długość fali emisji oraz detektor (zazwyczaj fotopowielacz). Uproszczony schemat został przedstawiony na Rysunku 2.



**Rysunek 2.** Uproszczony schemat budowy spektrofluorymetru (droga wiązki optycznej oznaczona jest przerywaną linią).

Pomiary stacjonarne nie wymagają impulsowego źródła światła, ponieważ wartością mierzoną jest intensywność emisji pod wpływem stałego naświetlenia, a nie zależność intensywności emisji od czasu. Duże znaczenie ma natomiast odpowiednia korekcja otrzymanych podczas pomiaru widm wzbudzenia i emisji. Obecne przyrządy mierzące widma absorpcji są dwuwiązkowe – wszystkie zaburzenia związane z fluktuacjami mocy źródła światła, jego profilu widmowego oraz z wydajnością detektora są korygowane poprzez równoczesny pomiar absorbancji próbki i referencji (czystego rozpuszczalnika w przypadku cieczy lub wzorca reflektancji w przypadku ciał stałych). Spektrofluometry są z kolei

aparatami jednowiązkowymi, co jest spowodowane geometrią komory pomiarowej – sygnał emisji jest zbierany z wiązki skierowanej pod kątem  $90^\circ$  do wiązki padającej. Ponadto, nie sposób w tym przypadku dobrać próbki referencyjnej, gdyż czysty rozpuszczalnik lub wzorzec refleksyjności nie wykazują (bądź nie powinny wykazywać) właściwości fotoluminescencyjnych.

Otrzymane podczas pomiaru surowe widma powinny zostać skorygowane przez odpowiednie pliki korekcji, które zapewniają producenci aparatów pomiarowych. Korekcja widm wzbudzenia zawiera dane o profilu widmowym źródła wzbudzenia (zależność intensywności od długości fali), wydajności siatki dyfrakcyjnej (lub pryzmatu) oraz o wpływie innych elementów znajdujących się na drodze optycznej. Do korekcji wykorzystuje się również detektor referencyjny, który zbiera sygnał z części wiązki odbitej za pomocą rozdzielacza wiązki, umieszczonego przed komorą pomiarową. Pozwala to na dokładniejszą korekcję widm wzbudzenia, dodatkowo wzbogaconą o losowe fluktuacje mocy źródła światła, spowodowane drobnymi wahaniami napięcia w sieci elektrycznej. Korekcja widm emisji zawiera natomiast dane dotyczące wydajności siatki dyfrakcyjnej (pryzmatu), wydajności detektora oraz o wpływie pozostałych elementów drogi optycznej. Ponadto z otrzymanych widm trzeba też w miarę możliwości wyeliminować artefakty pomiarowe, takie jak rozpraszanie Rayleigha, rozpraszanie Ramana, efekty drugiego rzędu siatki dyfrakcyjnej, czy anomalia Wooda.<sup>2</sup>

#### 4.2.2 Czasy życia

Początek pomiarów czasu życia luminescencji sięga roku 1859, kiedy Edmond Becquerel zaprojektował fosforoskop, oparty na koncepcji obracającego się koła, do pomiaru czasu fosforescencji soli uranylowych<sup>3</sup>. Źródłem światła w tym urządzeniu było słońce, natomiast dokładność mierzonego czasu życia ograniczona była do około  $10^{-4}$  s. Tego typu aparatura, choć niezdatna do określania krótkich czasów życia, znalazła szerokie zastosowanie w komercyjnych instrumentach pomiarowych dłużej niż sto lat po jej wynalezieniu. Zwiększenie dokładności określenia czasów życia wiązało się z odkryciem przez Johna Kerra (1875 rok), że pod wpływem przyłożonego pola elektrycznego losowo ustawione cząsteczki w badanej przez niego cieczy natychmiastowo zmieniają swoją orientację<sup>4</sup>. W roku 1899 Abraham i Lemoine za pomocą zaprojektowanego przez siebie aparatu zmierzili okres półtrwania depolaryzacji cząsteczek  $\text{CS}_2$ , tym samym udowadniając że zmiana orientacji nie jest natychmiastowa, tylko bardzo krótka –  $2,7 \text{ ns}$ <sup>5</sup>. Ideę zastosowania komórek Kerra w pomiarach czasów życia luminescencji zrealizował dopiero R. W. Wood w

1921 roku<sup>6</sup>. W następnych latach projekty aparatu pomiarowego były coraz bardziej ulepszane, osiągając dokładność pomiarów rzędu  $10^{-8}$  s. W roku 1926 E. Gaviola opublikował pracę<sup>7</sup>, w której zaproponował nowy projekt aparatury, opierający się na połączeniu koncepcji fosforoskopu Becquerela z eksperymentami Abrahama-Lemoine'a. Czasy życia rodaminy B i sodowej soli fluoresceiny zmierzone za pomocą tego instrumentu, nazwanego fluorometrem, były bardzo zbliżone do tych wyznaczonych za pomocą współczesnych urządzeń.

Stosowane dawniej techniki należały do metod fazowo-modulacyjnych. W przypadku tych metod badana substancja wzbudzana jest światłem o modulowanej intensywności, a parametry z których oblicza się czas życia to przesunięcie fazowe emisji oraz spadek jej intensywności w stosunku do intensywności wiązki wzbudzającej (Rysunek 3a). Otrzymane w wyniku tej metody czasy życia można przedstawić matematycznie jako:

$$\tau_{\varphi} = \omega^{-1} \tan \varphi$$

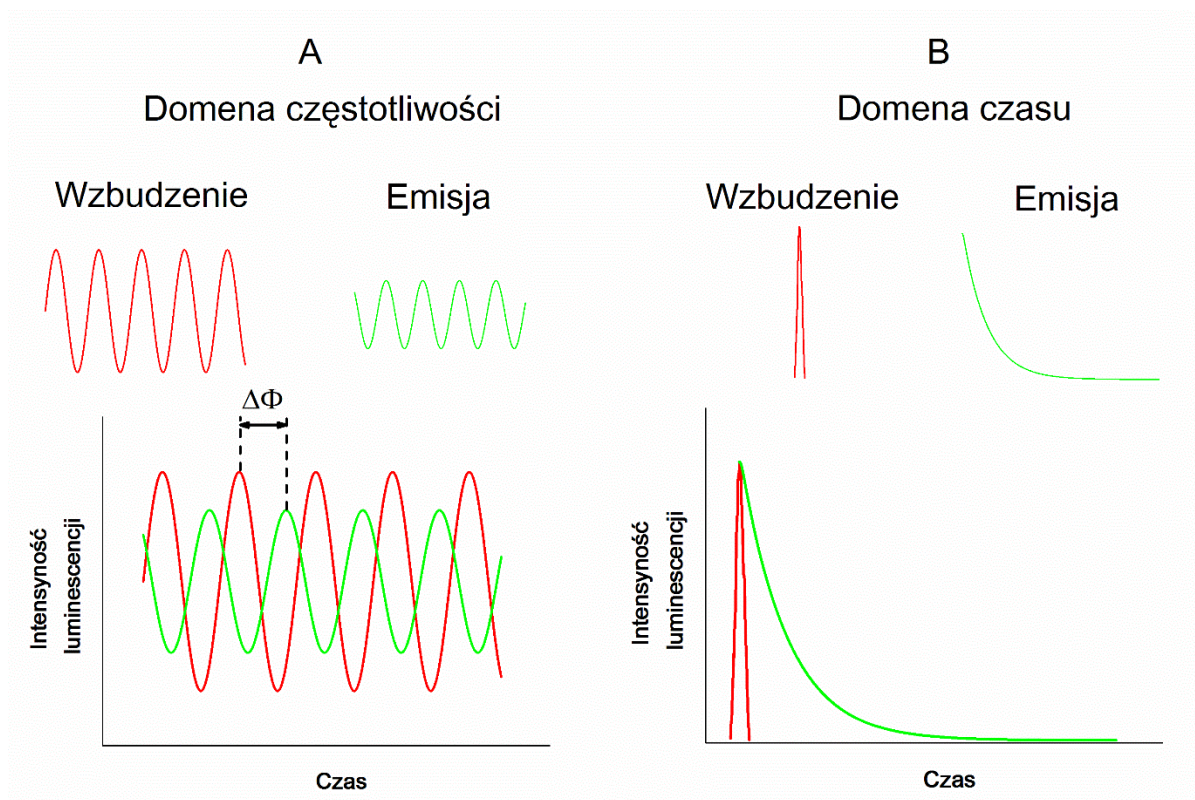
$$\tau_m = \frac{1}{\omega} \sqrt{\frac{1}{m^2} - 1}$$

$$m = \frac{B/A}{b/a}$$

gdzie  $\tau_{\varphi}$  – fazowy czas życia,  $\varphi$  – kąt fazowy,  $\omega$  – częstość kołowa,  $\tau_m$  – modulacyjny czas życia,  $m$  – modulacja,  $a$  – średnia intensywność światła wzbudzającego,  $b$  – amplituda światła wzbudzającego,  $A$  – średnia intensywność światła emitowanego,  $B$  – amplituda światła emitowanego.

Obecnie tego rodzaju techniki również mają ogromne znaczenie, szczególnie w przypadku mikroskopii fluorescencyjnej, a dokładność ich pomiarów sięga wartości  $10^{-12}$  s.<sup>8</sup>





**Rysunek 3.** Profile wzbudzenia i emisji dla metod opartych o metody fazowo-modulacyjne (a) oraz czasowo-rozdzielcze (b).

Drugim rodzajem metod stosowanych do pomiarów czasów życia fotoluminescencji są metody czasowo-rozdzielcze, takie jak skalowanie wielokanałowe (MCS) oraz czasowo skorelowane zliczanie pojedynczych fotonów (TCSPC). W przypadku wspomnianych technik czasy życia otrzymuje się z funkcji zależności intensywności luminescencji od czasu (Rysunek 3b), którą często można przedstawić jako funkcję wykładniczą:

$$I(t) = I_0 e^{(-t/\tau)}$$

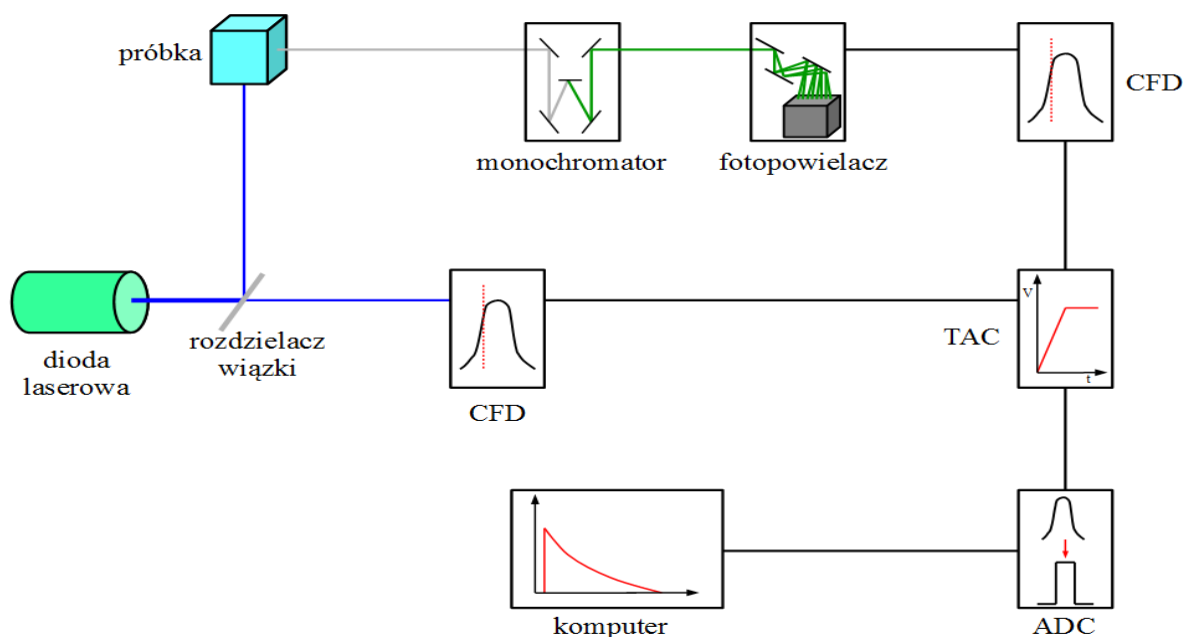
$$I(t) = \sum_i \alpha_i I_0 e^{(-t/\tau_i)}$$

gdzie:  $I(t)$  – intensywność fotoluminescencji po określonym czasie,  $I_0$  – intensywność fotoluminescencji w czasie 0,  $\alpha_i$  – czynnik przedwykładniczy dla danego czasu życia,  $t$  – czas,  $\tau_i$  – czas życia fotoluminescencji.

Rozwój metod opartych na zliczaniu poszczególnych sygnałów nie byłby możliwy bez odpowiedniego rozwoju elektroniki. Pierwszy przyrząd do pomiarów TCSPC powstał w 1971 roku<sup>9</sup>. Jego skonstruowanie nie byłoby jednak możliwe bez opracowania w XX wieku technologii fotopowielaczy (lata 30.)<sup>10-12</sup>, oscyloskopów katodowych (późne lata 40.)<sup>13</sup>, integratorów paczkowych (późne lata 50. i 60.)<sup>14</sup> oraz próbkowania i uśredniania sygnału (lata

60. i 70.)<sup>15</sup>. Duża dokładność pomiarów za pomocą metody TCSPC spowodowała jej szybki rozwój. Pod koniec lat 70. możliwe było zmierzenie wartości do  $10^{-9}$  s, a wraz z rozwojem kamer smugowych i coraz precyzyjniejszych fotopowielaczy nawet do  $10^{-12}$  s. W latach 90. pomiary metodą TCSPC zostały wzbogacone w możliwość jednoczesnego rejestrowania krzywych zaniku przy różnych długościach fali emisji<sup>16</sup>.

Podstawowy układ pomiarowy TCSPC składa się z impulsowego źródła wzbudzenia, rozdzielacza wiązki, monochromatorów, komory pomiarowej, detektora oraz układów elektronicznych takich jak dyskryminator (CFD – Constant Fraction Discriminator), przetwornik czasu do amplitudy (TAC – Time-to-Amplitude Converter), a także przetwornik analogowo-cyfrowy (ADC – Analogue-to-Digital Converter) – patrz Rysunek 4. W celu usunięcia błędów związanych z czasem martwym detektora, intensywność rejestrowanego sygnału jest dobierana tak, by 1%-2% (w przypadku szybszych, mniej dokładnych pomiarów nawet powyżej 5%) fotonów wiązki wzbudzającej powodowało emisję. Dzięki temu unika się sytuacji, w której wyemitowany foton dotrze do detektora w okresie krótszym niż czas martwy (czas, po którym w detektorze może się pojawić odpowiedź na kolejny nadchodzący sygnał), co spowodowałoby brak jego wykrycia i zniekształcenie wyników pomiaru (sztuczne zmniejszenie mierzonego czasu życia). W przedstawionym układzie pomiarowym dyskryminator przetwarza natężenie prądu przechodzącego przez detektor na sygnał, czy wykryty został foton. Przetwornik czasu na amplitudę mierzy z kolei czas pomiędzy zarejestrowaniem fotonu wzbudzenia, a fotonu emisji i zamienia wynik na sygnał elektryczny (poprzez rozładowanie kondensatora, który był ładowany przez określony czas). Następnie przetwornik analogowo-cyfrowy na podstawie wielkości odebranego sygnału elektrycznego przyporządkowuje mu konkretną wartość, odkładaną na histogramie tworzonym przez komputer kontrolny aparatu pomiarowego. Cykl ten powtarza się aż do spełnienia warunków końcowych (np. określony czas pomiaru lub osiągnięcie odpowiedniej ilości zliczeń w maksimum tworzonego histogramu), a w rezultacie otrzymuje się funkcję zależności intensywności emisji od czasu, który minął od wzbudzenia próbki.



**Rysunek 4.** Schemat ideowy działania TCSPC.

Otrzymany surowy wynik wymaga jeszcze dalszej obróbki, ponieważ jest on splotem funkcji odpowiedzi aparatu (IRF – Instrument Response Function) oraz funkcji zaniku fotoluminescencji. Funkcję odpowiedzi aparatu można zmierzyć wykorzystując jako próbkę substancję nieemisyjną, która bardzo dobrze rozprasza światło (czysty rozpuszczalnik, wodny roztwór krzemionki). Jeśli IRF jest zanedbywalnie mały w stosunku do zarejestrowanego surowego wyniku (w skali czasowej), to można go pominąć, jeżeli natomiast nie jest, to należy go uwzględnić w analizie wyniku, stosując metody z rozplotem IRF.

Obie przedstawione wyżej metody pomiarowe mają swoje wady i zalety. W Tabeli 1 zostało przedstawione krótkie zestawienie podsumowujące te dwie techniki<sup>17</sup>.

**Tabela 1.** Zestawienie metod czasowo-rozdzielczych i fazowo-modulacyjnych pomiarów czasów życia.

Czasowo-rozdzielcze	Fazowo-modulacyjne
Umożliwia wizualizację zaniku luminescencji	Brak łatwej wizualizacji zaniku luminescencji
Bardzo duża czułość metody umożliwia pomiary przy małej intensywności sygnału	Wymaga odpowiednio dużej intensywności sygnału
Otrzymany wynik pomiaru musi przejść operację rozplotu	Rozplot nie jest potrzebny do uzyskania czasów życia
Dobrze zdefiniowana statystyka	Oszacowanie odchyleń standardowych może być problematyczne
Nieskomplikowane pomiary anizotropii	Bardziej skomplikowane pomiary anizotropii

Łatwiejsze rejestrowanie widm czasowo-rozdzielczych	Trudniejsze rejestrowanie widm czasowo-rozdzielczych
Trudniejsza dekompozycja widm na składowe odpowiadające poszczególnym czasom życia	Łatwiejsza dekompozycja widm na składowe odpowiadające poszczególnym czasom życia
Podobny czas pomiarów dla układów z jednym i kilkoma czasami życia	Bardzo szybki czas pomiaru dla układów z jednym czasem życia

### 4.2.3 Wydajność kwantowa

Metody pomiaru wydajności kwantowej można podzielić na dwa zasadnicze rodzaje. Pierwsze polegają na odniesieniu do wzorca o znanej i opisanej wydajności kwantowej. Drugie natomiast obejmują wykorzystanie sfer całkujących i są metodami absolutnymi, nie wymagającymi żadnego zewnętrznego wzorca.

#### 4.2.3.1 Metoda odniesienia do wzorca

Odniesienie do wzorca wymaga sporządzenia kilku roztworów substancji wzorcowej o różnym stężeniu w odpowiednich dla niej warunkach (patrz Tabela 2). Dla każdego roztworu należy zmierzyć wartość absorbancji dla długości fali wzbudzenia oraz scałkowaną intensywność emisji. Aparatura pomiarowa jest w tym wypadku taka sama jak przy rejestracji widm wzbudzenia i emisji, a dodatkowo wymaga jeszcze danych ze spektroskopii UV-Vis. Przy sporządzaniu roztworów należy również wziąć pod uwagę efekt filtra wewnętrznego – stężenie powinno być tak dobrane, żeby absorbancja przy długości fali wzbudzenia i powyżej nie przekraczała 0,1. Jeżeli wartość ta zostanie przekroczona, wtedy reabsorpcja może zniekształcić wyniki pomiaru. Ponadto parametry pomiarów, takie jak szerokość szczelin czy długość fali wzbudzenia muszą pozostać takie same.

**Tabela 2.** Przykładowe substancje wzorcowe i ich dane.

Związek	Rozpuszczalnik	$\lambda_{\text{Ex}}$ [nm]	$\Phi$ [%]	Oдно́śnik
2-Aminopirydyna	0,05 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	285	60±5	18
β-Karbolina	0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	350	60	19
Fenol	woda	275	14±1	20
Fenylalanina	woda	260	2,4	20
Fiolet krezyłowy	metanol	540-640	54	21
Fluoresceina	0,1 M NaOH	496	95±3	22
Rodamina 6G	etanol	488	94	23
Siarczan chininy	0,1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	350	57,7	24
		366	53±2,3	25

Tryptofan	woda	280	13±1	20
Tyrozyna	woda	275	14±1	20

Dla próbki badanej oraz wzorcowej określa się krzywe kalibracyjne, w których na osi rzędnych opisane są wartości scałkowanej intensywności emisji, a na osi odciętych wartości absorbancji dla długości fali wzbudzenia. Otrzymany współczynnik kierunkowy funkcji liniowej odnosi się do równania:

$$\Phi_X = \Phi_{ST} \left( \frac{Grad_X}{Grad_{ST}} \right) \left( \frac{\eta_X^2}{\eta_{ST}^2} \right)$$

gdzie:  $\Phi_X$  – wydajność kwantowa próbki,  $\Phi_{ST}$  – wydajność kwantowa wzorca,  $Grad_X$  – współczynnik kierunkowy prostej dla próbki,  $Grad_{ST}$  – współczynnik kierunkowy prostej dla wzorca,  $\eta_X$  – współczynnik załamania próbki,  $\eta_{ST}$  – współczynnik załamania wzorca. Znając z literatury wartość wydajności kwantowej wzorca można obliczyć wydajność kwantową próbki. Przed pomiarami wydajności kwantowej tą metodą warto jest wcześniej wykonać kalibrację krzyżową aparatu. W tym przypadku używa się dwóch substancji wzorcowych – najpierw jedną z nich traktuje się jak próbkę, a drugą jako wzorec, później zmienia się tą kolejność. Otrzymanie w obydwu wypadkach wartości porównywalnych z literaturowymi gwarantuje dokładność rejestrowanych danych pomiarowych.

#### 4.2.3.2 Metoda absolutna z wykorzystaniem sfery całkującej

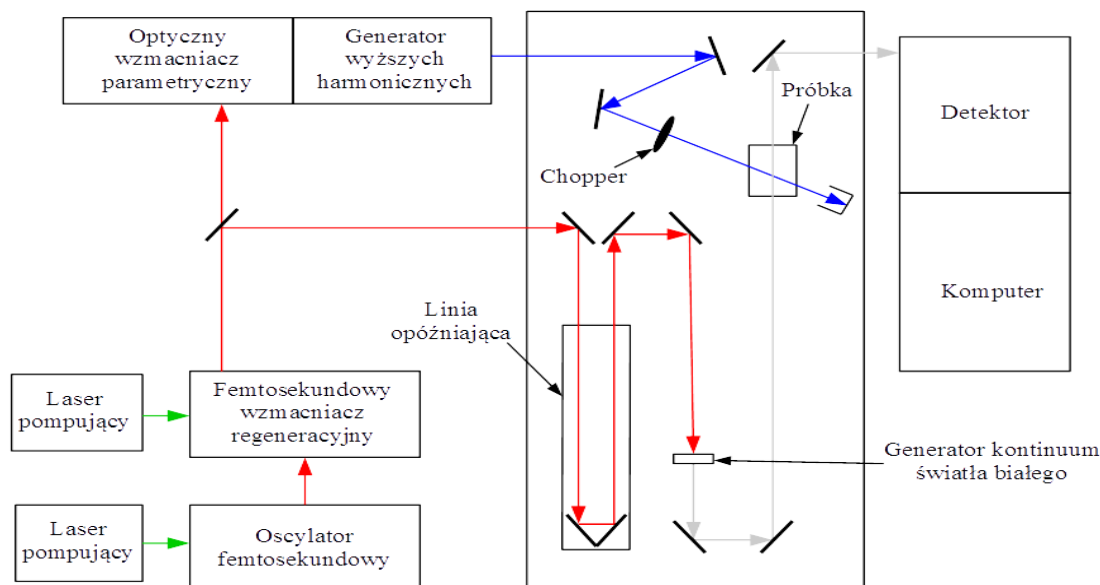
Wykorzystanie sfery całkującej pozwala na zmierzenie wydajności kwantowej bez potrzeby odnoszenia się do wzorca. Ponadto ten rodzaj metody umożliwia również wygodny pomiar dla próbek w ciele stałym. Sama sfera całkująca jest komorą pomiarową o kulistym wnętrzu, pokrytym białą, odbijającą światło powłoką. Konstrukcja sfery zapewnia, że w każdym wycinku jej powierzchni wewnętrznej strumień świetlny jest taki sam. Znając wymiary okienka pomiarowego, przez które wydzielą się wiązkę emisyjną do detektora, oraz pole powierzchni wewnętrznej części sfery, można obliczyć całkowitą intensywność światła o konkretnej długości fali, które rozchodzi się od badanej próbki (niezależnie czy jest to światło rozproszone, czy emitowane). W przypadku pomiarów za pomocą sfery całkującej określa się całkowitą intensywność światła wzbudzającego, które przechodzi (lub odbija się w przypadku próbki stałej) przez badany roztwór oraz czysty rozpuszczalnik (lub wzorec refleksyjności w przypadku próbki stałej). Na podstawie różnicy tych intensywności można określić jaką ilość światła pochłonęła próbka. Analogicznie określa się ilość światła wyemitowanego, używając intensywności światła w zakresie emisji dla próbki oraz tła uzyskanego dla czystego roztworu

(lub wzorca refleksyjności). Porównanie liczby zaabsorbowanych kwantów światła z liczbą kwantów wypromieniowanych pozwala na określenie wydajności kwantowej badanej próbki.

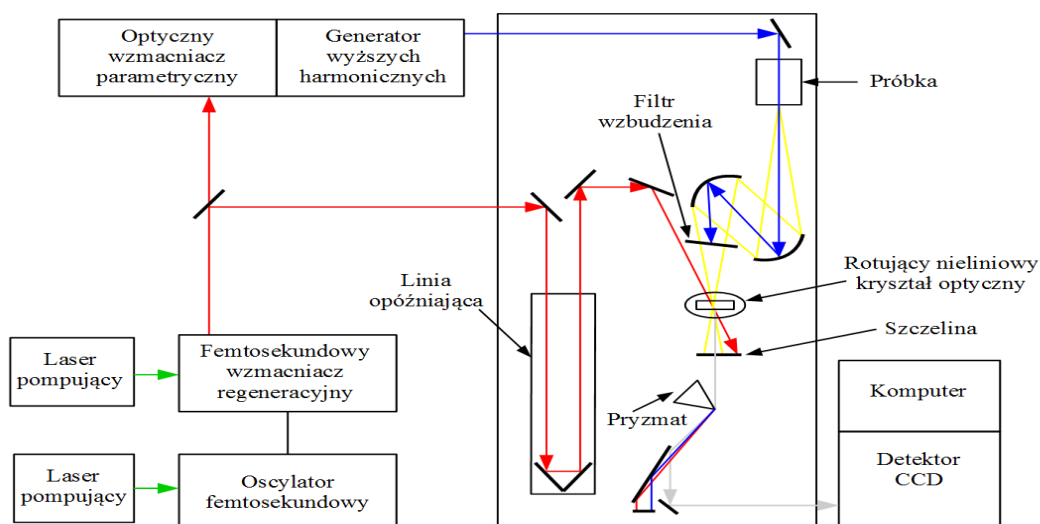
### 4.3 Metody ultraszybkiej spektroskopii femtosekundowej

Znaczenie terminu spektroskopia ultraszybka zmieniało się w czasie i służyło do opisanego metod wykorzystujących najkrótsze aktualnie dostępne przedziały czasowe. W obecnych czasach są to zakresy od  $10^{-15}$  do  $10^{-12}$  s. W niedalekiej przyszłości skala ta może się jednak znowu przesunąć ze względu na trwające od ponad dekady intensywne badania nad spektroskopią attosekundową ( $10^{-18}$  s)<sup>26</sup>.

Lasery generujące impulsy światła o długościach piko- i subpikosekundowych były przedmiotem badań już od połowy lat sześćdziesiątych. Pierwszy laser barwnikowy, w którym osiągnięto impulsy krótsze od pikosekundy, został opracowany w 1974 roku przez Shanka i Ippena<sup>27</sup>, a już w następnym roku ci sami badacze osiągnęli długość impulsu równą 300 fs<sup>28</sup>. Po ponad 10 latach badań w roku 1987 długość impulsów generowanych przez lasery barwnikowe zmniejszyła się aż do 6 fs<sup>29</sup>. Punktem zwrotnym stało się jednak wynalezienie na przełomie lat osiemdziesiątych i dziewięćdziesiątych pierwszych femtosekundowych laserów opartych na szafirze domieszkowanym tytanem<sup>30</sup>. Główne pasmo absorpcji wspomnianego szafiru zawiera się w zakresie 400-600 nm (maksimum przy 490 nm), co umożliwia pompowanie optyczne za pomocą ogólnodostępnych laserów argonowych. Ponadto stopień skomplikowania laserów femtosekundowych opartych na ciele stałym jest zdecydowanie mniejszy niż laserów barwnikowych. Umożliwia to konstrukcję układów, gdzie laser na szafirze domieszkowanym tytanem jest swoistą „czarną skrzynką” kontrolowaną przez komputer. Najczęściej wykorzystywane techniki femtosekundowe w badaniach nad związkami kompleksowymi metali bloku d to pomiary absorpcji przejściowej oraz czasowo-rozdzielcze pomiary fluorescencji. Uproszczone schematy układów pomiarowych dla tych metod przedstawiono na Rysunkach 5 i 6.



**Rysunek 5.** Uproszczony schemat aparatury do pomiaru absorpcji przejściowej w rozdzielczości femtosekundowej.



**Rysunek 6.** Uproszczony schemat aparatury do pomiaru czasowo-rozdzielczej emisji w rozdzielczości femtosekundowej.

Absorpcja przejściowa należy do tak zwanych metod pompa-sonda, w których rejestruje się różnicę w odpowiedzi układu przed jego wzbudzeniem oraz po jego wzbudzeniu. Impuls pompujący o określonej długości fali wzbudza badaną próbkę, zmieniając jej właściwości absorpcyjne, a następujący po nim impuls sondujący o szerokim zakresie widmowym (np. kontinuum światła białego) dostarcza informacji o tych zmianach. Dobierając opóźnienie czasowe pomiędzy impulsem pompującym, a impulsem sondującym za pomocą optycznej linii opóźniającej możliwe jest zarejestrowanie ewolucji czasowej absorbancji badanej próbki po jej wzbudzeniu. Analiza tak otrzymanych danych może



dostarczyć informacji dotyczących podstawowych zjawisk, takich jak solwatacja, zmiany konformacji, reakcje chemiczne, energia ekscytonów czy też transfer elektronów, zarówno w ciele stałym jak i w roztworze. Zostało to wykorzystane w takich dziedzinach jak fotosystemy biomimetyczne<sup>31,32</sup>, układy fotosyntetyczne<sup>33,34</sup>, materiały fotoprzewodzące<sup>35,36</sup>, supramolekularne układy zbierające energię<sup>37,38</sup>, a także badania dotyczące białek fluorescencyjnych<sup>39,40</sup> i molekuł fotochromowych<sup>41,42</sup>.

W przypadku czasowo-rozdzielczych pomiarów fluorescencji zakres czasowy rejestrowanych sygnałów jest znacznie mniejszy niż czas martwy stosowanych detektorów oraz elektroniki w takich technikach jak np. TCSPC. Pociągnęło to za sobą potrzebę stosowania innych rozwiązań w rejestracji sygnałów, wykorzystując tak zwaną metodę upkonwersji. Ogromne znaczenie mają w niej nieliniowe właściwości optyczne pewnych ośrodków, takich jak  $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, LiB<sub>3</sub>O<sub>5</sub>, BiB<sub>3</sub>O<sub>6</sub> lub KTiOPO<sub>3</sub>. Wykorzystuje się je do generacji drugiej harmonicznej, która następnie może być zarejestrowana przez fotopowielacze lub detektory CCD (Charge-Coupled Device – układ ze sprzężeniem ładunkowym). Część wiązki wzbudzającej dociera do kryształu o właściwościach nieliniowych i ulega zjawisku upkonwersji razem z wiązką światła wyemitowanego przez badaną próbkę, przez co otrzymuje się drugą harmoniczną o intensywności proporcjonalnej do intensywności wiązki wyemitowanej. Zmieniając za pomocą optycznej linii opóźniającej czas, w którym impuls wzbudzający generuje drugą harmoniczną, można zarejestrować intensywność emisji w tym czasie, otrzymując ostatecznie krzywą zaniku luminescencji. Zastosowanie rotującego kryształu nieliniowego optycznie pozwoliło na rejestrację całego zakresu widma w krótkim czasie<sup>43</sup>. W przeciwieństwie do absorpcji przejściowej tą metodę badawczą można stosować jedynie do substancji fotoluminescencyjnych, jednak daje ona dodatkowe informacje o badanym układzie, takie jak np. szybkość przejścia międzysystemowego.

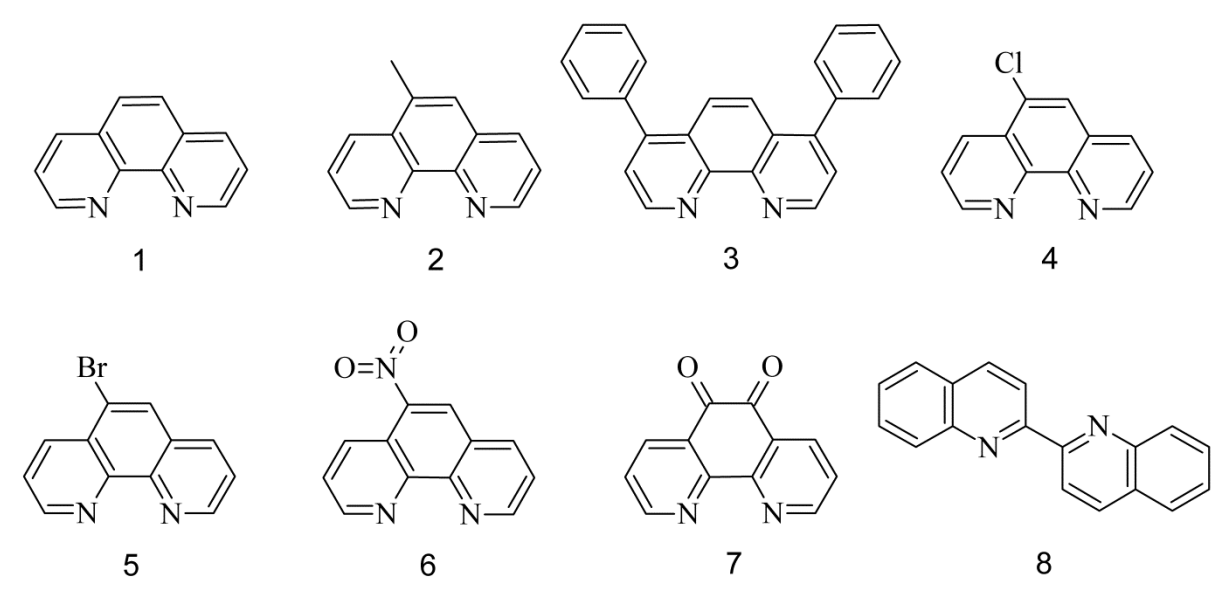
#### **4.4 Właściwości luminescencyjne karbonylowych związków renu(II) z ligandami diiminowymi**

Początek badań nad naturą stanów wzbudzonych karbonylowych kompleksów metali przejściowych ograniczał się w zasadzie do eksperymentów opartych na właściwościach absorpcyjnych, gdyż procesy zaniku stanu wzbudzonego w roztworach tych substancji prowadzą do fotodegradacji związku koordynacyjnego. Przed przełomowym odkryciem Wrightona i Morse'a jedynymi znanymi karbonylkami wykazującymi właściwości luminescencyjne były związki karbonylowe wolframu, molibdenu i chromu z diiminami,



aminami, czy też alkoholami, a ich fotoluminescencję obserwowano jedynie w bardzo niskich temperaturach<sup>44</sup>.

Właśnie z tego powodu rok 1974, w którym Wrighton i Morse<sup>45</sup> ogłosili swoje wyniki dla  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{N}^{\wedge}\text{N})]$ , gdzie  $\text{N}^{\wedge}\text{N}$  – 1,10-fenantrolina, 5-metylo-1,10-fenantrolina, 4,7-difenylo-1,10-fenantrolina, 5-chloro-1,10-fenantrolina, 5-bromo-1,10-fenantrolina, 5-nitro-1,10-fenantrolina, 1,10-fenantrolina-5,6-dion, 2,2'-bischinolina (patrz Rysunek 7), stał się punktem zwrotnym dla badań nad karbonyłowymi kompleksami metali przejściowych.  $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}]$ , podobnie jak wspomniane wyżej karbonylki wolframu, molibdenu i chromu, wykazuje fotoluminescencję jedynie w temperaturach bliskich 77K. Związki  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{N}^{\wedge}\text{N})]$  otrzymane w reakcji podstawienia dwóch ligandów karbonylowych bidentnym ligandem diiminowym wykazywały natomiast właściwości emisyjne w roztworach w temperaturze pokojowej. Były to pierwsze karbonylki metali przejściowych, dla których potwierdzono fotoluminescencję w temperaturze pokojowej. Stan wzbudzony tych związków generowany absorpcją światła widzialnego w zakresie 450-500 nm został zidentyfikowany jako stan z przeniesieniem ładunku z metalu na ligand (MLCT – Metal-to-Ligand Charge Transfer), w którym fotoelektron przechodzi z orbitalu  $d_\pi$  zlokalizowanego na metalu na pusty orbital  $\pi^*$  zlokalizowany na ligandzie organicznym, a czasy życia tego stanu dochodzą do mikrosekund.



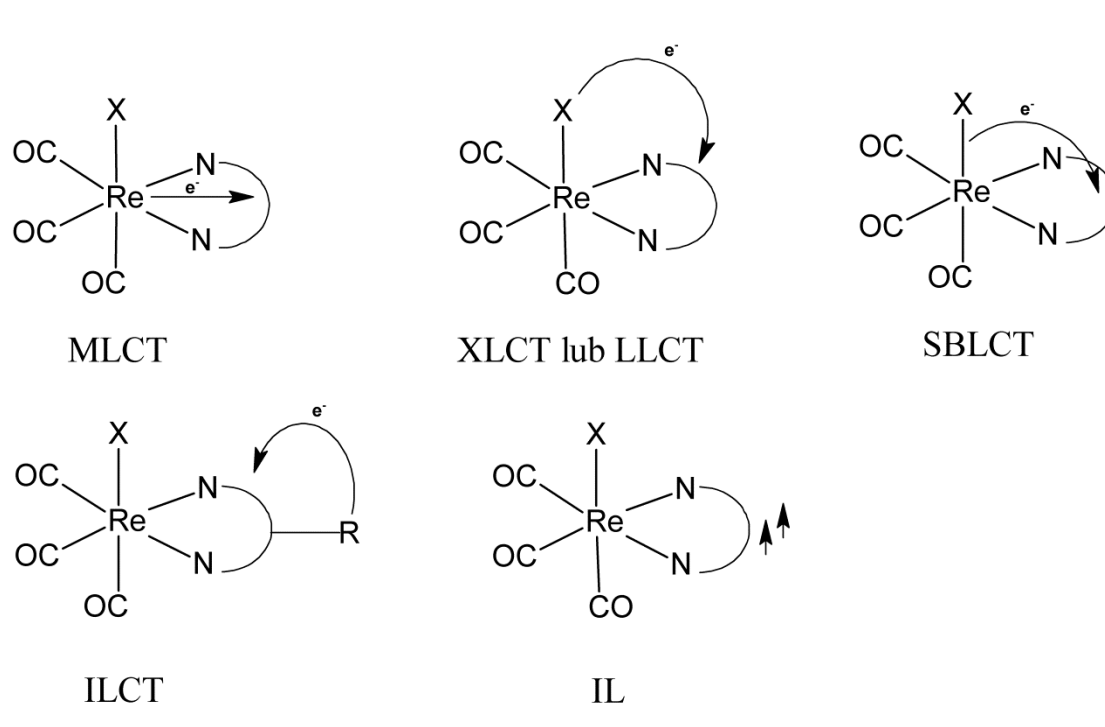
**Rysunek 7.** Ligandy diiminowe zastosowane przez Wrightona i Morse'a do syntezy trójkarbonylowych kompleksów renu(I). Związki koordynacyjne z ligandami 1-5 wykazywały luminescencję w temperaturze pokojowej.

Osiągnięciem Wrightona i Morse było również wykazanie zależności właściwości absorpcyjnych i emisyjnych związków  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{N}^{\wedge}\text{N})]$  od liganda diiminowego, polarności rozpuszczalnika (solvatochromizm) oraz potwierdzenie przesunięcia hipsochromowego widm emisji próbek w ciele stałym lub w formie szkliva w niskiej temperaturze w porównaniu z widmami emisji zarejestrowanymi dla roztworów tych związków. Od tego momentu układy te stały się przedmiotem wszechstronnego zainteresowania chemików i fizyków, a do chwili obecnej przebadano ogromną liczbę trójkarbonylowych kompleksów renu(I) z ligandami diiminowymi<sup>46,47</sup>. Związki te wniosły ogromny wkład w zrozumienie złożoności procesów przeniesienia elektronów i energii spowodowanych absorpcją światła. Kluczowa rola karbonylków renu(I) w wyjaśnieniu właściwości stanów wzbudzonych związków metaloorganicznych wynikała w głównej mierze z możliwości prowadzenia systematycznych badań dla tych układów, co jest konsekwencją względnie łatwej syntezy związków typu *fac*- $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{X}(\text{N}^{\wedge}\text{N})]^{n+}$  ( $n = 0$  dla  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ;  $n = 1$  dla  $\text{X}$  – ligand N-donorowy lub O-donorowy) i szerokich możliwości modyfikacji struktury liganda diiminowego. W rezultacie przeprowadzonych badań wykazano szereg interesujących właściwości emisyjnych dla tej grupy połączeń. Stwierdzono, że w temperaturze 77K fotoluminescencję karbonylowych kompleksów renu(I) można przyporządkować zasadniczo dwóm typom. Szerokie i nieustrukturyzowane widmo emisji, z czasem życia rzędu 1-50  $\mu\text{s}$  wskazuje na emisję ze stanu trypletowego typu MLCT, natomiast widmo emisji wykazujące strukturyzację, z czasami życia 250-500  $\mu\text{s}$  lub posiadające dwie składowe (jedną około kilku  $\mu\text{s}$ , drugą natomiast rzędu 50-1000  $\mu\text{s}$ ), wskazuje odpowiednio na emisję ze stanu trypletowego o charakterze IL (IntraLigand, przejścia w obrębie liganda) lub stanu o mieszanym charakterze MLCT i IL.<sup>48</sup> Co najważniejsze, wykazano, że modyfikacje strukturalne ligandów diiminowych, jak również podstawienie ligandów halogenkowych pierścieniami heterocyklicznymi oraz prostymi eterami, alkoholami bądź nityrami mają duży wpływ na charakter stanu wzbudzonego, a co za tym idzie na właściwości luminescencyjne karbonylków renu(I). Generalnie, w karbonylowych związkach renu(I) można wyróżnić następujące rodzaje przejść:

- SBLCT (Sigma-Bond-to-Ligand-Charge-Transfer, z przeniesieniem ładunku z wiązania sigma na ligand),
- XLCT (halogen-to-Ligand-Charge-Transfer, z przeniesieniem ładunku z halogenu na ligand),

- LLCT (Ligand-to-Ligand-Charge-Transfer, z przeniesieniem ładunku z ligandu na ligand),
- MLCT, (Metal-to-Ligand-Charge-Transfer, z przeniesieniem ładunku z metalu na ligand),
- ILCT (IntraLigand-Charge-Transfer, z przeniesieniem ładunku wewnątrz ligandu).
- IL (IntraLigand, przejścia w obrębie liganda).

Schematycznie przejścia te zostały zobrazowane na Rysunku 8, a ogólną charakterystykę spektroskopową tych stanów wzbudzonych zestawiono w Tabeli 3.



**Rysunek 8.** Rodzaje przejść elektronowych w trójkarbonylowych kompleksach renu(I).

**Tabela 3.** Ogólna charakterystyka właściwości spektroskopowych związanych z naturą stanu wzbudzonego, na który zachodzi przejście (absorpcyjnych) lub z którego zachodzi przejście (emisyjnych).

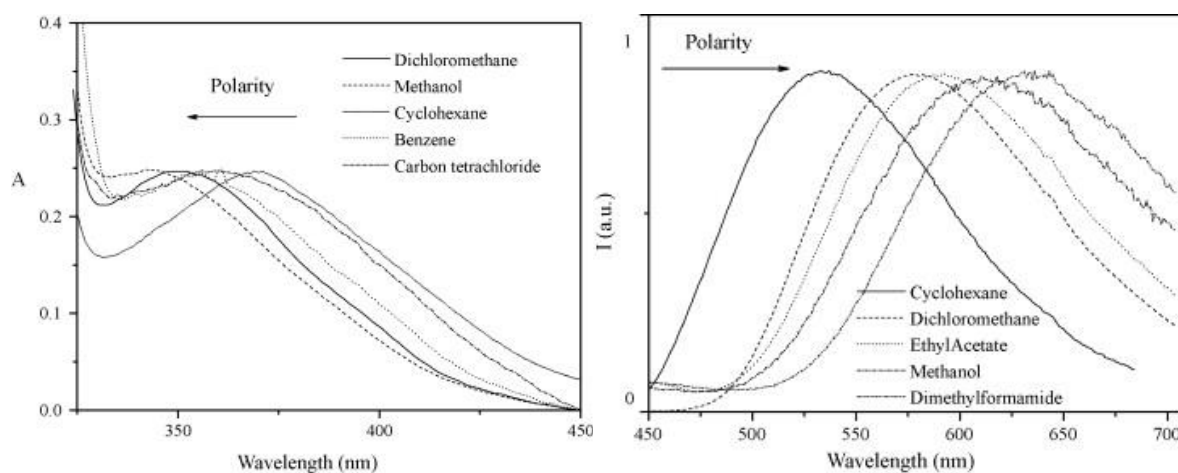
Natura stanu wzbudzonego	Właściwości absorpcyjne	Właściwości emisyjne
MLCT	Szerokie pasma o współczynniku ekstynkcji niższym od pasm IL. Wykazują solwatochromizm.	Zazwyczaj szerokie i nieustrukturyzowane pasma, wykazujące efekt rigidochromowy i solwatochromizm.
LLCT	Bardzo niski współczynnik ekstynkcji.	Zazwyczaj nieemisyjny. Może przejść do emisyjnego stanu MLCT.

XLCT	Współczynnik ekstynkcji porównywalny do MLCT.	Szerokie pasma w czerwonej części widma. Wysokie czasy życia i wydajność kwantowa.
SBLCT	Pasma można najczęściej obserwować przy zastosowaniu technik czasowo-rozdzielczych lub spektroeletrochemicznych.	W zależności od struktury związku i rodzaju rozpuszczalnika prowadzi do reakcji fotochemicznych lub wykazuje długotrwałą emisję.
IL	Zazwyczaj wysokie współczynniki ekstynkcji. Pasma leżą w wysokoenergetycznej części widma.	Ustrukturyzowane pasma. Długie czasy życia.
ILCT	Pasma przesunięte batochromowo i o większym współczynniku ekstynkcji niż pasma MLCT. Wykazują solwatochromizm.	Bardzo podobne do pasm emisyjnych MLCT.

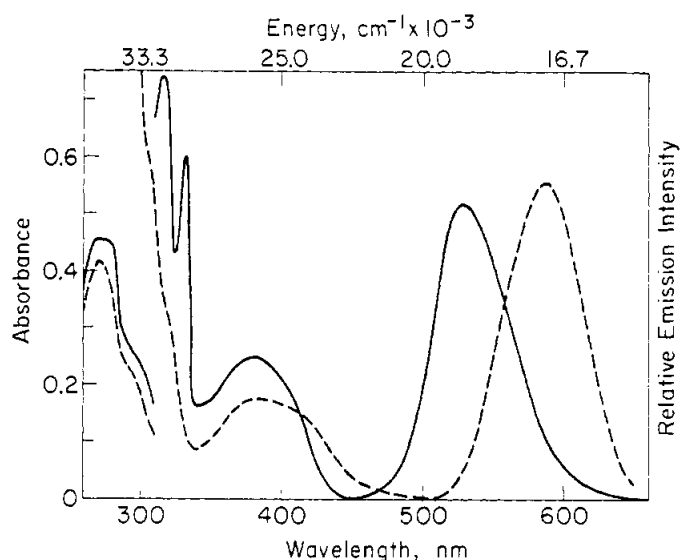
Za emisję karbonylków renu(I) najczęściej odpowiadają przejścia typu MLCT, LLCT, IL oraz ILCT. Ze względu na szybką relaksację oscylacyjną oraz przejście międzysystemowe emisja następuje z reguły z najniżej leżącego stanu trypletowego. Na naturę tego stanu ma natomiast ogromny wpływ ligand diiminowy, a w szczególności jego własności elektronoakceptorowe i elektronodonorowe. Względna energia pomiędzy orbitalami renu oraz ligandów, a także stopień oddziaływania między nimi determinują rodzaj oraz energię poszczególnych stanów wzbudzonych, co z kolei decyduje o naturze najniżej leżącego stanu.

Przejścia związane z najniżej leżącymi stanami wzbudzonymi o charakterze MLCT rejestruje się za pomocą spektroskopii absorpcyjnej jako szerokie pasma znajdujące się w niższej energetycznie części widma. Zazwyczaj częściowo pokrywają się lub leżą na zboczu wyżej energetycznych pasm odpowiadających przejściom typu IL ( $\pi$ - $\pi^*$  liganda diiminowego). Z tego powodu singletowe stany MLCT i IL są często obsadzone równocześnie. Zachodzące z nich obsadzenie najniżej leżącego stanu trypletowego zależy od względnej energii pomiędzy stanem  $^3\text{MLCT}$  oraz  $^3\text{IL}$ . Właściwości emisyjne związane ze stanem  $^3\text{MLCT}$  silnie zależą od stałej szybkości przejścia nieradiacyjnego do stanu podstawowego. Wydajności kwantowe karbonylowych związków koordynacyjnych renu(I) z dominującym udziałem MLCT z reguły osiągają w roztworze do 10%, z kolei czasy życia do 1  $\mu\text{s}$ .<sup>46</sup> Co ważne, energie emitowanych kwantów światła zależą liniowo od wielkości stałych

szybkości przejścia nieradiacyjnego i zachowują się zgodnie z prawem odstępu energetycznego (energy gap law – EGL)<sup>49</sup>. Wspomniane prawo mówi o istnieniu liniowej korelacji pomiędzy energią emisji, a logarytmem stałej relaksacji nieradiacyjnej stanu wzbudzonego. Korelacja ta występuje tylko w przypadku związków o podobnej strukturze i takim samym charakterze stanu wzbudzonego. W celu wykluczenia wpływu aktywowanych termicznie dróg relaksacji do stanu podstawowego na rejestrowane parametry, pomiary wykorzystywane do tworzenia map EGL prowadzi się zazwyczaj w temperaturze ciekłego azotu (77K).<sup>47</sup> Szczegółowe obliczenia teoretyczne za pomocą metod DFT (funkcjonałów gęstości elektronowej) wykazały, że poza stanami MLCT i IL obsadzone są także często stany LLCT (z orbitali  $\pi$  ligandów karbonylowych na orbitale  $\pi^*$  ligandu diiminowego). Przejścia o charakterze MLCT w opisywanych związkach koordynacyjnych są więc w rzeczywistości mieszanymi przejściami MLCT, LLCT oraz IL o zmiennym udziale poszczególnych składników i są często oznaczane jako przejścia MLLCT (metal-ligand-to-ligand-charge-transfer)<sup>50</sup>. Zazwyczaj zarówno pasma absorpcyjne jak i emisyjne wykazują solwatochromizm przy zmianie polarności roztworu (patrz Rysunek 9), natomiast pasma emisyjne rigidochromizm przy przejściu z roztworu do bardziej sztywnego środowiska (ciała stałego i niskiej temperatury, patrz Rysunek 10).<sup>46</sup>

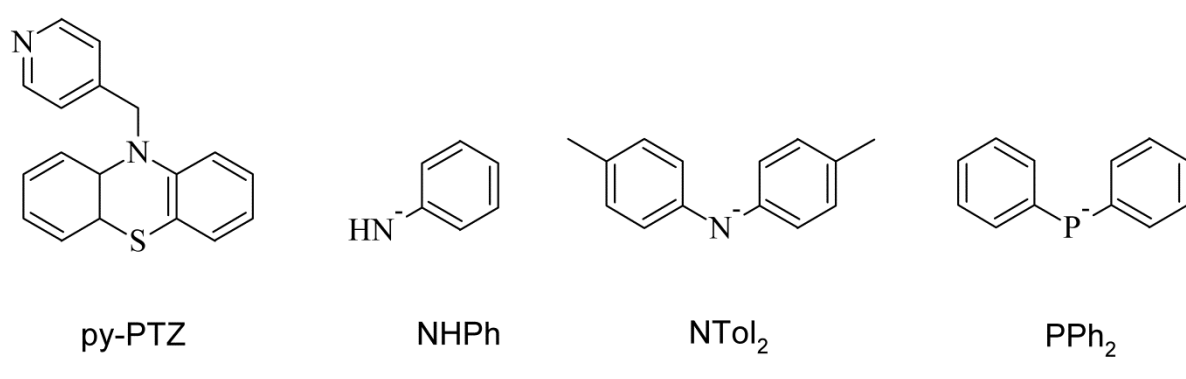


**Rysunek 9.** Widma absorpcji (po lewej) dla związku koordynacyjnego  $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{CF}_3\text{SO}_3)(4,4'\text{-di-}(tert\text{-butylo})\text{-bpy})]$  oraz widma emisji (po prawej) dla związku koordynacyjnego  $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{CF}_3\text{SO}_3)(\text{bpy})]$ , pokazujące wpływ polarności rozpuszczalnika na położenie maksimum pasma. Zaadaptowano z *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, tom 204, Solvent effects on the absorption and emission of  $[\text{Re}(\text{R}_2\text{bpy})(\text{CO})_3\text{X}]$  complexes and their sensitivity to  $\text{CO}_2$  in solution, L. Rodríguez, M. Ferrer, O. Rossell, F. J. S. Duarte, A. Gil Santos i J. C. Lima, strony 176 i 179 (<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2009.03.022>), Copyright © 2009 za zgodą Elsevier<sup>51</sup>. Prośby o wykorzystanie rysunku należy kierować do wydawnictwa.

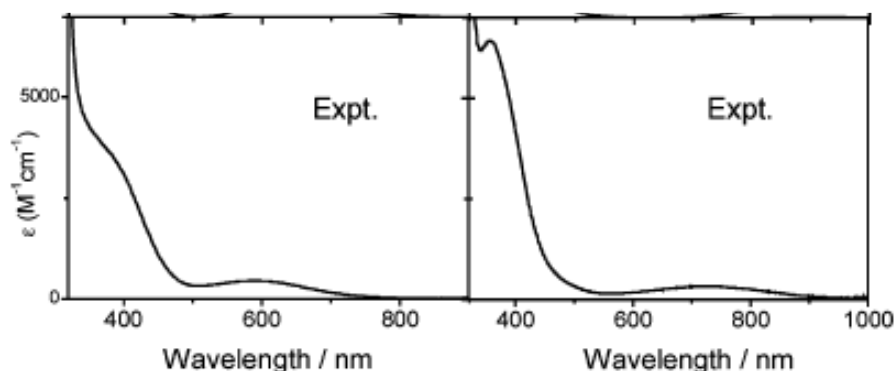


**Rysunek 10.** Widma absorpcji (po lewej) oraz emisji (po prawej) dla związku koordynacyjnego  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{phen})]$  rozpuszczonego w mieszaninie eter-izopentan-etanol (5:5:2). Dane dla temperatury pokojowej (linia przerywana) i 77K (linia ciągła) pokazują rigidochromizm. Zaadaptowano za zgodą z Nature of the lowest excited state in tricarbonylchloro-1,10-phenanthroline-rhenium(I) and related complexes, M. Wrighton i D. L. Morse, *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, 96, 998–1003 (<https://doi.org/10.1021/ja00811a008>), Copyright © 1974 American Chemical Society<sup>45</sup>. Prośby o wykorzystanie rysunku należy kierować do wydawnictwa.

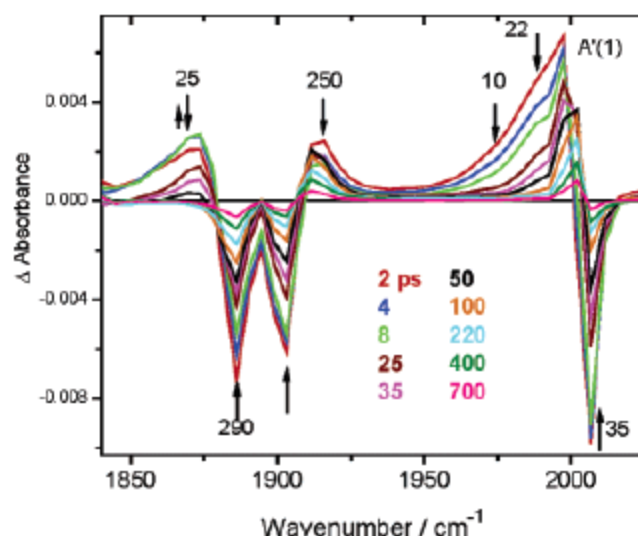
Najniższe stany wzbudzone o czystym charakterze LLCT potwierdzono w przypadku kompleksów, w których atom halogenowy został zastąpiony przez łatwo utleniającą się grupę, taką jak py-PTZ, NHPH, NTol<sub>2</sub> lub PPh<sub>2</sub> (Rysunek 11). Zazwyczaj są one obsadzone przez depopulację wyżej leżącego stanu MLCT i cechują się niskimi współczynnikami ekstynkcji (w widmach UV-Vis, Rysunek 12). Trypletowe stany LLCT nie mają jednak dużego znaczenia w kontekście luminescencji związków koordynacyjnych renu(I) ze względu na ich przeważnie nieemisyjny charakter. Ponadto, jeśli utleniona forma grupy zastępującej atom halogenkowy nie jest stabilna, to wzbudzenie takiego kompleksu może powodować reakcje fotochemiczne. Ze względu na opisane powyżej zależności właściwości związków koordynacyjnych o najniższej leżących stanach LLCT są zazwyczaj badane metodami absorpcji przejściowej (Rysunek 13) albo za pomocą obserwacji zachowania emisyjnych stanów MLCT w przypadku związków, w których stan LLCT jest obsadzany w rezultacie depopulacji wyżej leżącego stanu MLCT. W takich układach czas życia emisji ze stanów MLCT jest bardzo mały i zależy od stałej szybkości przejścia stanu MLCT na stan LLCT.<sup>52</sup>



**Rysunek 11.** Przykłady ligandów aksjalnych X stosowane do syntezy kompleksów  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{X}(\text{N}^-\text{N})]$  z najniższym leżącym stanem wzbudzonym o charakterze LLCT.



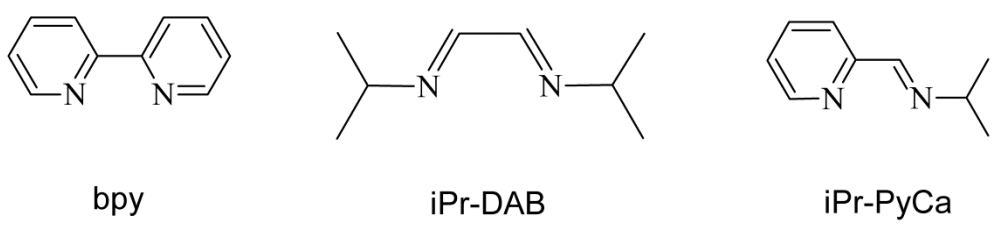
**Rysunek 12.** Widma absorpcji UV-Vis związków koordynacyjnych  $[\text{Re}(\text{PPh}_3)(\text{CO})_3\text{bpy}]$  (po lewej) oraz  $[\text{Re}(\text{NTol}_2)(\text{CO})_3\text{bpy}]$  (po prawej) w THF. Zaadaptowano za zgodą z Electronic Structure and Excited States of Rhenium(I) Amido and Phosphido Carbonyl–Bipyridine Complexes Studied by Picosecond Time-Resolved IR Spectroscopy and DFT Calculations, A. Gabrielsson, M. Busby, P. Matousek, M. Towrie, E. Hevia, L. Cuesta, J. Perez, S. Záliš i A. Vlček, *Inorg. Chem.*, 2006, 45, 9789–9797 (<https://doi.org/10.1021/ic0614768>), Copyright © 2006 American Chemical Society<sup>52</sup>. Prośby o wykorzystanie rysunku należy kierować do wydawnictwa.



**Rysunek 13.** Czasowo-rozdzielcze widmo absorpcyjne w zakresie IR dla związku  $[\text{Re}(\text{NTol}_2)(\text{CO})_3\text{bpy}]$  w THF, potwierdzające że stan wzbudzony ma charakter LLCT. Zaadaptowano za zgodą z Electronic Structure and Excited States of Rhenium(I) Amido and Phosphido Carbonyl–Bipyridine Complexes Studied by Picosecond Time-Resolved IR Spectroscopy and DFT Calculations, A. Gabrielsson, M. Busby, P. Matousek, M. Towrie, E. Hevia, L. Cuesta, J. Perez, S. Záliš i A. Vlček, *Inorg. Chem.*, 2006, 45, 9789–9797 (<https://doi.org/10.1021/ic0614768>), Copyright © 2006 American Chemical Society<sup>52</sup>. Prośby o wykorzystanie rysunku należy kierować do wydawnictwa.

Szczególnym rodzajem przejść LLCT jest przejście XLCT, w którym ligandem ulegającym utlenieniu jest atom halogenkowy. Przejścia takiego rodzaju były szczegółowo badane dla układów  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{X}(\text{bpy})]$ ,  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{X}(\text{iPr-DAB})]$  i  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{X}(\text{iPr-PyCa})]$  (ligandy diiminowe przedstawiono na Rysunku 14) (X – Cl, Br lub I). Największy udział przejścia XLCT wykazywały związki typu  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{I}(\text{N}^{\wedge}\text{N})]$ . Z uwagi na lepsze sprzężenie orbitali  $p_y$  atomu halogenu oraz  $\pi^*$  ligandu diiminowego współczynnik ekstynkcji takiego pasma jest zdecydowanie większy niż w przypadku przejść LLCT, a często porównywalny do tego odpowiadającego przejściom MLCT. Ze względu natomiast na niższe stałe zaniku nieradiacyjnego kompleksy o najniższym stanie XLCT mają też dłuższe czasy życia i większe wydajności kwantowe emisji, jednak rodzaj ligandu diiminowego ma mały wpływ na ich właściwości emisyjne.<sup>47,53</sup>

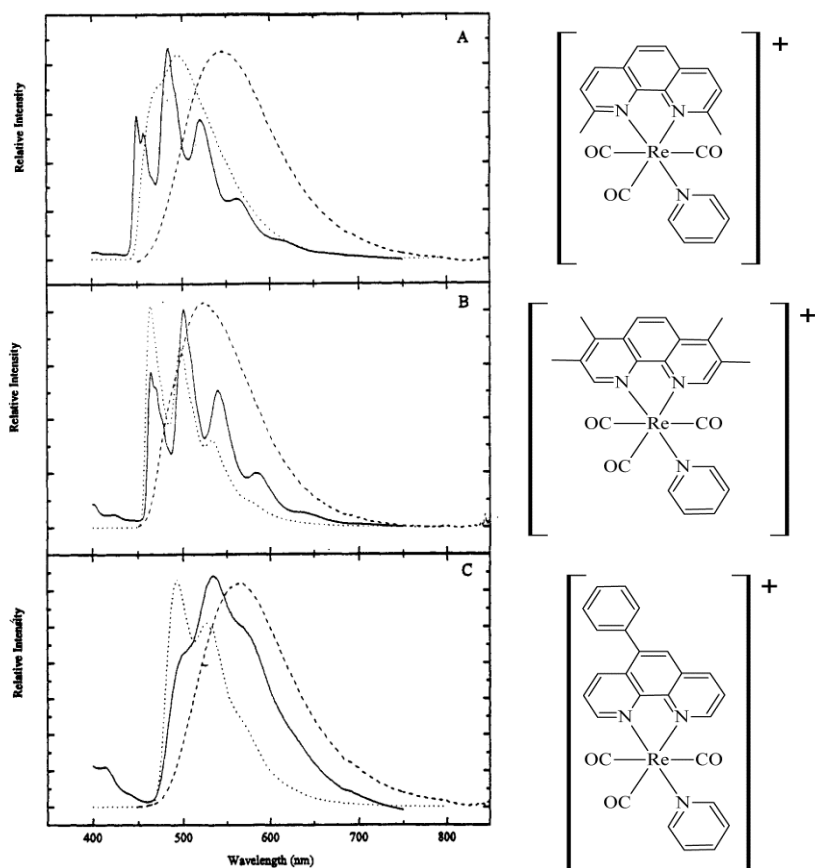




**Rysunek 14.** Ligandy diiminowe wykorzystane przy badaniu udziału przejścia XLCT w zależności od rodzaju liganda halogenkowego.

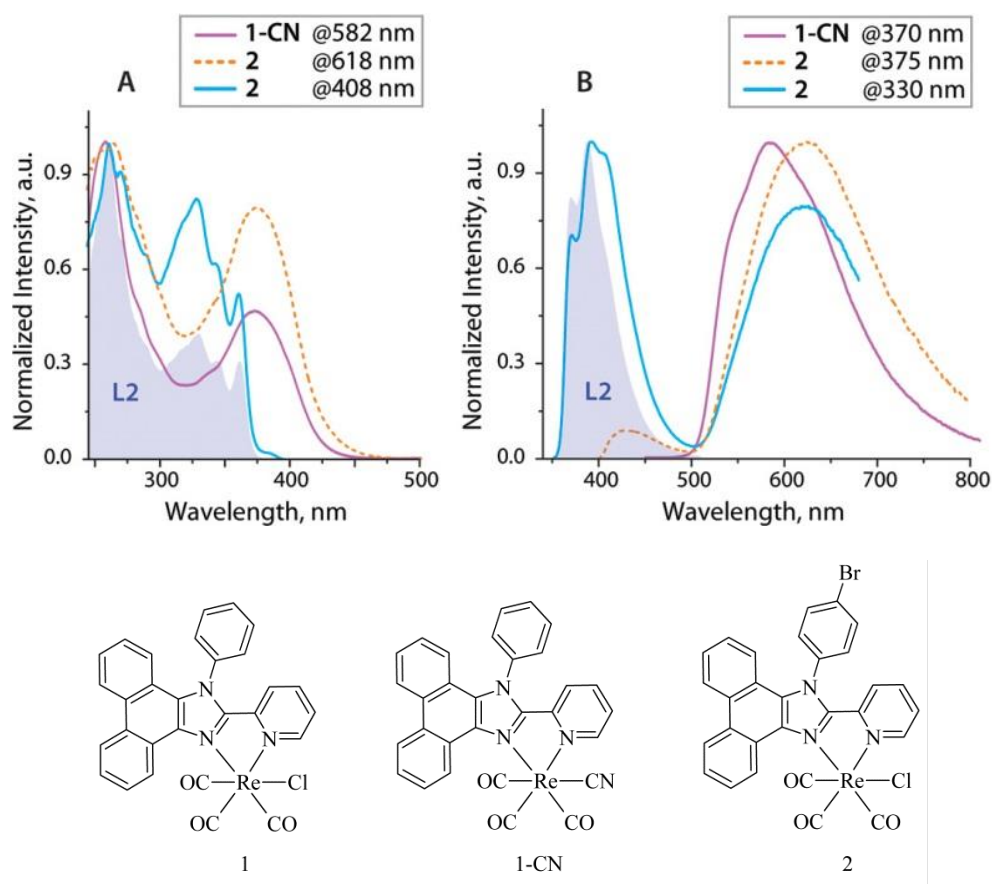
W związkach koordynacyjnych  $\text{renu(I)}$  z odpowiednio dobranymi ligandami diiminowymi zamiana jonu halogenkowego na wodorkowy lub grupę alkilową może doprowadzić do sytuacji, w której najniższą energię wśród wzbudzonych stanów trypletowych ma stan  $^3\text{SBLCT}$ . W układach tych wzbudzony stan  $^1\text{MLCT}$  szybko ulega przejściu międzysystemowemu i konwersji wewnętrznej do stanu  $^3\text{SBLCT}$ , czemu towarzyszy z reguły odszczepienie cząsteczki CO, atomu wodoru lub grupy alkilowej. Pasma absorpcyjne, za które odpowiada przejście SBLCT zazwyczaj można zarejestrować za pomocą metod czasowo-rozdzielczych lub spektroelektrochemicznych. W przypadku niektórych związków  $\text{renu(I)}$  wzbudzony stan SBLCT jest na tyle stabilny, że nie podlega fotodysocjacji. W niskiej temperaturze (77 K) można wtedy zaobserwować emisję z tego stanu o relatywnie długich czasach życia ( $\mu\text{s}$ ).<sup>47,54</sup> Związki takie jak  $[\text{Re}(\text{SnPh}_3)(\text{CO})_3(\text{bpy})]$ ,  $[\text{Re}(\text{SnPh}_3)(\text{CO})_3(\text{phen})]$  lub  $[\text{Re}(\text{GePh}_3)(\text{CO})_3(\text{phen})]$  wykazywały nawet emisję ze stanu SBLCT w roztworach w temperaturze pokojowej.<sup>55</sup>

W przypadku kompleksów zawierających skondensowane pierścienie aromatyczne często najniżej energetycznym jest stan o charakterze IL. Przejście elektronowe zachodzi wtedy bezpośrednio na ligandzie (w tym przypadku diiminowym), z orbitali  $n$  lub  $\pi$  na  $\pi^*$ . Pasma odpowiadające przejściom  $^1\text{IL}$  znajdują się zazwyczaj w wysokoenergetycznej części widma absorpcji UV-Vis. Cechami charakterystycznymi emisji  $^3\text{IL}$  jest natomiast widoczna strukturyzacja pasm oraz dłuższe czasy życia niż w przypadku emisji  $^3\text{MLCT}$ <sup>56,57</sup>. Często stany emisyjne  $^3\text{IL}$  leżą blisko stanów  $^3\text{MLCT}$ , co powoduje ich częściowe mieszanie. Prowadzi to do sytuacji, w których kompleks będący w temperaturze pokojowej emitentem  $^3\text{MLCT}$  lub  $^3\text{MLCT}/^3\text{IL}$  zmienia się w emitent o charakterze  $^3\text{IL}$  w temperaturze 77K (patrz Rysunek 15). W niższych temperaturach rośnie energia stanu  $^3\text{MLCT}$  (rigidochromizm), natomiast energia stanu  $^3\text{IL}$  (mniej wrażliwego na otoczenie) pozostaje prawie niezmienną<sup>58</sup>.

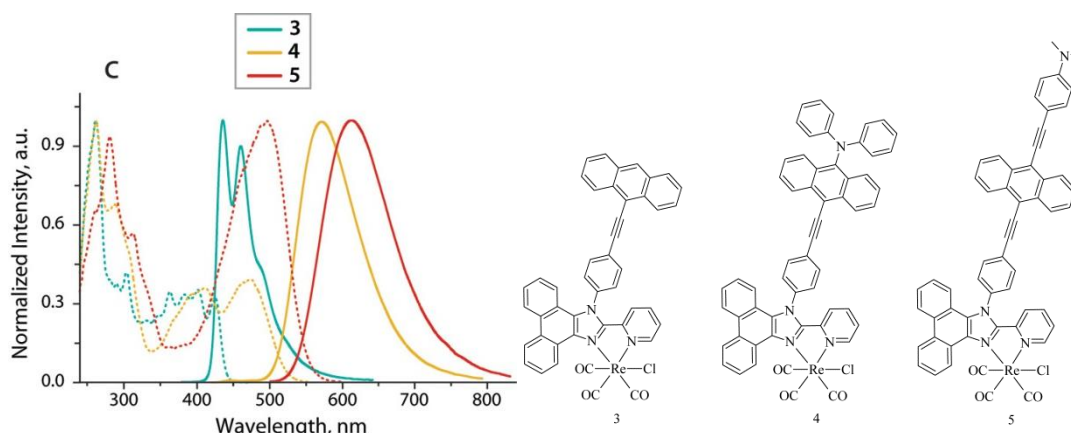


**Rysunek 15.** Widma emisji związków koordynacyjnych renu(I) rozpuszczonych w mieszaninie etanol-metanol (4:1) w temperaturze pokojowej (linia kreskowana), w temperaturze 77K (linia ciągła) oraz wolnego ligandu diiminowego w temperaturze pokojowej (linia kropkowana). Po prawej rysunki kompleksów. Zaadaptowano za zgodą z Photophysical properties of rhenium(I) tricarbonyl complexes containing alkyl- and aryl-substituted phenanthrolines as ligands, L. Wallace i D. P. Rillema, *Inorg. Chem.*, 1993, 32, 3836–3843 (<https://doi.org/10.1021/ic00070a012>), Copyright © 1993 American Chemical Society<sup>58</sup>. Prośby o wykorzystanie rysunku należy kierować do wydawnictwa.

Jeżeli ligand diiminowy przyłączony do atomu centralnego zawiera grupę podatną na utlenienie, to przeniesienie ładunku często zachodzi w obrębie samego liganda. W tym przypadku stanem o najniższej energii jest stan o charakterze ILCT. Pasma odpowiadające przejściom ILCT na widmach UV-Vis mają zazwyczaj większy współczynnik ekstynkcji niż pasma MLCT i są przesunięte batochromowo w stosunku do nich. Stany wzbudzone o charakterze <sup>3</sup>ILCT w kompleksach renu(I) opartych na ligandach dipirydofenazynowych są nieemisyjne. Emisja w związkach tego typu zachodzi ze stanów <sup>1</sup>ILCT. Natomiast w przypadku kompleksów z ligandami będącymi pochodnymi 1,10-fenantroliny i 2,2'-bipirydyny pojawia się emisja ze stanu <sup>3</sup>ILCT. Różnice pomiędzy widmami związków koordynacyjnych o odmiennym charakterze stanu wzbudzonego przedstawiono na Rysunkach 16 i 17.<sup>59</sup>



**Rysunek 16.** Widma absorpcji (po lewej) oraz emisji (po prawej) karbonylowych kompleksów renu(I) typowe dla stanu wzbudzonego o przeważającym charakterze MLCT. Pomiary dla roztworu  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  w temperaturze pokojowej (na szaro zaznaczone dane dla ligandu). Zaadaptowano za zgodą z Chromophore-Functionalized Phenanthro-diimine Ligands and Their Re(I) Complexes, K. S. Kisel, T. Eskelinen, W. Zafar, A. I. Solomatina, P. Hirva, E. V. Grachova, S. P. Tunik i I. O. Koshevoy, *Inorg. Chem.*, 2018, 57, 6349–6361 (<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.inorgchem.8b00422>), Copyright © 2018 American Chemical Society<sup>59</sup>. Prośby o wykorzystanie rysunku należy kierować do wydawnictwa.



**Rysunek 17.** Widma wzbudzenia (linia kreskowana) oraz emisji (linia ciągła) karbonylowych kompleksów renu(I) typowe dla stanu wzbudzonego o przeważającym charakterze IL (3) lub ILCT (4, 5). Pomiary dla roztworu  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  w temperaturze pokojowej. Zaadaptowano za zgodą z Chromophore-Functionalized Phenanthro-diimine Ligands and Their Re(I) Complexes, K. S. Kisel, T. Eskelinen, W. Zafar, A. I. Solomatina, P. Hirva, E. V. Grachova, S. P. Tunik i I. O. Koshevoy, *Inorg. Chem.*, 2018, 57, 6349–6361 (<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.inorgchem.8b00422>), Copyright © 2018 American Chemical Society<sup>59</sup>. Prośby o wykorzystanie rysunku należy kierować do wydawnictwa.

#### 4.4.1 Zjawisko podwójnej emisji (dual-emission) w trójkarbonylowych związkach koordynacyjnych renu(I)

W przypadku emisyjnych związków koordynacyjnych może pojawić się tak zwane zjawisko podwójnej emisji (dual-emission). Przez długi czas było ono traktowane jako efekt zanieczyszczeń, artefaktów pomiarowych lub błędów eksperymentalnych. Z biegiem czasu, po potwierdzeniu czystości związków i wyeliminowaniu wpływu artefaktów pomiarowych lub błędów eksperymentalnych, obserwację dwóch odrębnych pasm emisji w danym związku wiązano z występowaniem dwóch odrębnych emisyjnych stanów wzbudzonych równocześnie. W ostatnich latach temat podwójnej emisji w związkach koordynacyjnych metali przejściowych cieszy się zdecydowanie szerszym zainteresowaniem środowiska naukowego, został obszernie omówiony w artykule przeglądowym Magde i współpracowników<sup>60</sup>. Poniżej podano przykłady karbonylków renu(I), które wykazywały podwójną emisję, jak również wskazano proponowane charakterystyki stanów wzbudzonych, z których zachodziła emisja.

Otrzymany w 1989 roku  $[\text{CpRe}(\text{CO})_2\text{L}]$ , gdzie Cp –  $\eta^5$ -cyklopentadienyl, natomiast L – pirydyna, 4-fenylpirydyna lub piperydyna<sup>61</sup> był pierwszym opisanym związkiem Re(I) dla którego potwierdzono podwójną emisję. W tym przypadku emisję przyporządkowano do dwóch stanów  $^3\text{MLCT}$  oraz do stanu  $^3\text{MC}$  (Metal-Centered – zlokalizowanego na metalu). Obecność dwóch stanów emisyjnych o charakterze  $^3\text{MLCT}$  zaproponowano natomiast dla rodziny kompleksów  $[\text{Re}(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2(4,7\text{-dimetylo-bpy})]^+$  (R – grupy fenylowe, etylowe, propylowe lub butylowe).<sup>62</sup> Mała różnica energetyczna pomiędzy tymi stanami była wyjaśniana poprzez występowanie dwóch różnych konformerów. Z kolei dla grupy związków

koordynacyjnych  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{N}^{\wedge}\text{N})]$ , gdzie  $\text{N}^{\wedge}\text{N}$  to pochodne liganda pirydylimidazo[1,5-a]pirydynowego<sup>63,64</sup>, zarejestrowano dwa wyraźne pasma emisji o wydajności kwantowej mniejszej niż 0,3 %. Przy wykorzystaniu metod kwantowochemicznych charakter stanów wzbudzonych określono jako  $^1\text{IL}$  oraz  $^3\text{IL}$ . Przykładami kompleksów, w których charakter stanów emisyjnych określono jako IL oraz MLCT, są związki  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{N}^{\wedge}\text{N})]$ , gdzie  $\text{N}^{\wedge}\text{N}$  to pochodne liganda dipirydylofenazynowego<sup>65</sup>.

Dla związków koordynacyjnych  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{L}(\text{N}^{\wedge}\text{N})]^{n+}$  ( $\text{N}^{\wedge}\text{N}$  – 4,7-dikarbazylphen; L – Cl dla  $n=0$  oraz L – pirydyna i 2-aminometylopirydyna dla  $n=1$ ) zarejestrowane widma emisji przyporządkowano stanom  $^1\text{ILCT}$  oraz  $^3\text{MLCT}$ <sup>66</sup>. Obecność emisyjnych trypletowych i singletowych stanów wzbudzonych stwierdzono także w przypadku kompleksów z pochodnymi 1,10-fenantroliny, 2,2'-bipirydyny oraz 2,2':6',2''-terpirydyny zawierającymi rozbudowane podstawniki organiczne<sup>67–69</sup>.

W odniesieniu do wszystkich emisyjnych karbonylków renu z ligandami iminowymi przedstawiona powyżej grupa związków  $\text{Re}(\text{I})$  jest jednak znikoma, co potwierdza, że zjawisko podwójnej emisji dla karbonylowych kompleksów renu(I) w roztworach w temperaturze pokojowej jest dość rzadkie, co mogło wpłynąć na jego uprzednią marginalizację.

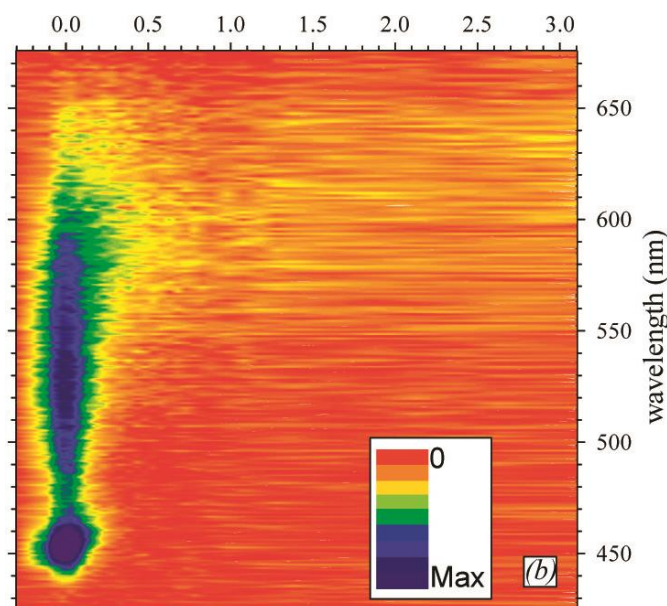
#### 4.5 Metody spektroskopii ultraszybkiej w badaniach karbonylowych związków renu(I) z ligandami diiminowymi

Zastosowanie technik wykorzystujących emisję i absorpcję przejściową w rozdzielczości femtosekundowej dla związków koordynacyjnych  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{L}(\text{N}^{\wedge}\text{N})]^{n+}$  (gdzie dla  $\text{N}^{\wedge}\text{N}$  – bpy, dla L – Cl, Br, I,  $n = 0$ , dla L – imidazol, 4-etylopirydyna,  $n = 1$ ; dla  $\text{N}^{\wedge}\text{N}$  – phen, 4,7-dimetylophen, dla L – Cl,  $n = 0$ , dla L – imidazol,  $n = 1$ ) pozwoliło na potwierdzenie, że emisja tych układów zachodzi ze wzbudzonych stanów trypletowych<sup>70–72</sup>. Femtosekundowa emisja wraz z komplementarną do niej absorpcją przejściową w zakresie UV-Vis służą do określenia szybkości przejścia międzysystemowego oraz dostarczają informacji o możliwym charakterze stanów wzbudzonych. W przypadku kompleksów  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{L}(\text{bpy})]^{n+}$  ( $n = 0$  dla L – Cl, Br,  $n = 1$  dla L – 4-etylopirydyna) badania te zostały także poszerzone o absorpcję rentgenowską w rozdzielczości pikosekundowej<sup>73</sup>. Pomocna była także absorpcja przejściowa w zakresie IR, która pozwala ustalić czy najniższy stan wzbudzony ma charakter MLCT. Dla związków wykazujących emisję ze stanu MLCT obserwuje się bowiem przesunięcia charakterystycznych pasm odpowiadających drganiom ligandów karbonylowych, co jest związane ze zmniejszonym udziałem wiązania zwrotnego z

orbitalu d renu na orbital  $\pi^*$  CO. To samo zjawisko odpowiada również za rezonansowe wzmocnienie pasm Ramana pochodzących od drgań CO, co umożliwia wykorzystywanie technik opartych na przejściowej spektroskopii rezonansowej Ramana<sup>74</sup>.

Szczegółowy opis wyników badań metodami ultraszybkimi omówiłem poniżej na przykładzie konkretnego kompleksu  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{bpy})]$ <sup>70,72</sup>. We wszystkich wspomnianych wyżej związkach występowały bowiem podobne zależności.

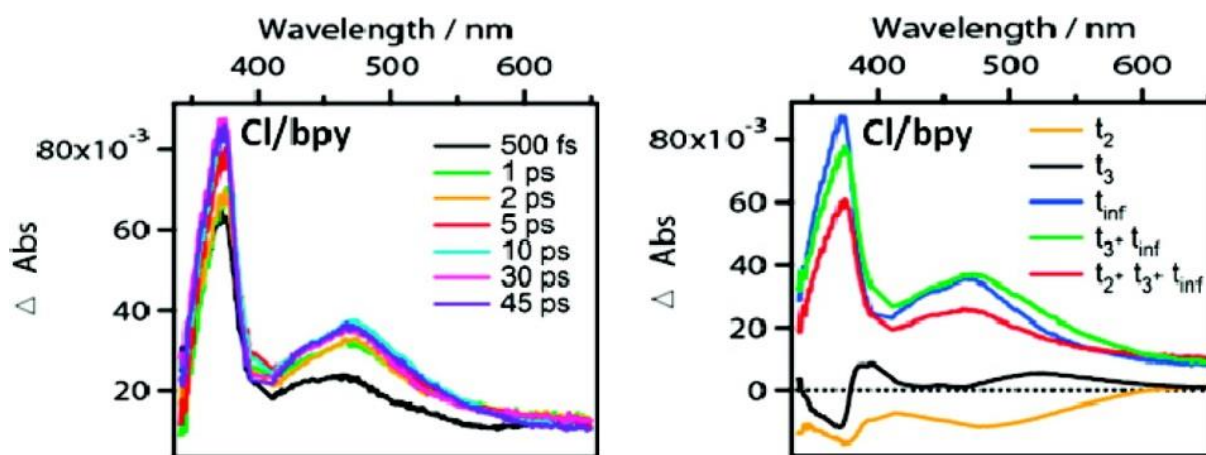
Czasowo-rozdzielcze widmo luminescencyjne (rozpuszczalnik - acetonitryl) w formie dwuwymiarowej mapy zależności długości fali od czasu życia zostało przedstawione na Rysunku 18. Na mapie pojawia się szerokie pasmo w zakresie 500-550 nm, które przyporządkowano fluorescencji. Pasma to szybko zanika i zostaje zastąpione przez nowe, przesunięte batochromowo z maksimum około 600-610 nm, odpowiadające fosforescencji ze względu na identyczne położenie ze stacjonarnym widmem emisji. Czasy zaniku luminescencji dla opisanych widm zostały otrzymane za pomocą globalnej analizy (global analysis) poprzedzonej rozkładem na wartości osobliwe (singular value decomposition). Fluorescencja wykazywała czasy życia 85 femtosekund, natomiast dla fosforescencji można było wyróżnić dwa czasy życia, z których krótszy wynosił 340 femtosekund, natomiast dłuższy odpowiadał czasowi życia stacjonarnej emisji (kilkaset nanosekund)<sup>45</sup>. Czas życia fluorescencji odpowiada w tym wypadku czasowi przejścia międzysystemowego ze względu na jej szybki zanik i następujące równocześnie z nim zwiększenie intensywności fosforescencji. Na szybkość przejścia międzysystemowego duży wpływ ma zarówno charakter ligandów tworzących związek koordynacyjny jak i siła sprzężenia spinowo-orbitalnego.



**Rysunek 18.** Czasowo-rozdzielcze widmo luminescencji w postaci dwuwymiarowej mapy zależności długości fali (nm) od czasu zaniku (ps). Zarejestrowane dla związku koordynacyjnego  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{bpy})]$  w MeCN. Zaadaptowano za zgodą z Femtosecond Fluorescence and Intersystem Crossing in Rhenium(I) Carbonyl–Bipyridine Complexes, A. Cannizzo, A. M. Blanco-Rodríguez, A. El Nahhas, J. Šebera, S. Zális, Jr. Vlček Antonín i M. Chergui, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130, 8967–8974 (<https://doi.org/10.1021/ja710763w>), Copyright © 2008 American Chemical Society<sup>70</sup>. Prośby o wykorzystanie rysunku należy kierować do wydawnictwa.

Widma absorpcji przejściowej UV-Vis (rozpuszczalnik - dimetyloformamid) oraz widma składowych czasowych (DAS – Decay Associated Spectra) zostały przedstawione na Rysunku 19. Na widmie pojawia się typowe dla związków koordynacyjnych bipyridyny wąskie, intensywne pasmo przy 373 nm, za które odpowiada przejście IL w obrębie anionorodnika  $\text{bpy}^{\bullet-}$ , powstałego w rezultacie przeniesienia elektronu z centrum metalicznego na ligand bipyrydynowy. Za drugie charakterystyczne, szerokie pasmo przy około 480 nm odpowiada przejście typu LMCT (Ligand-to-Metal-Charge-Transfer = z przeniesieniem ładunku z ligandu na metal) z jednostki  $\text{bpy}^{\bullet-}$  na utleniony atom  $\text{Re}^{\text{II}}$ . Z analizy czasów zaniku wyłączono dane dla pierwszych 350 femtosekund w celu uniknięcia artefaktów związanych z rozpraszaniem wiązki pompującej lasera oraz z wzajemną modulacją fazy (XPM – cross Phase Modulation). Czasy zaniku  $t_2$  i  $t_3$  wynoszą odpowiednio 3,3 i 16 pikosekund, a wyznaczone dla nich widma składowych czasowych są typowe dla karbonylowych kompleksów renu(I) z ligandami bipyrydynowymi.

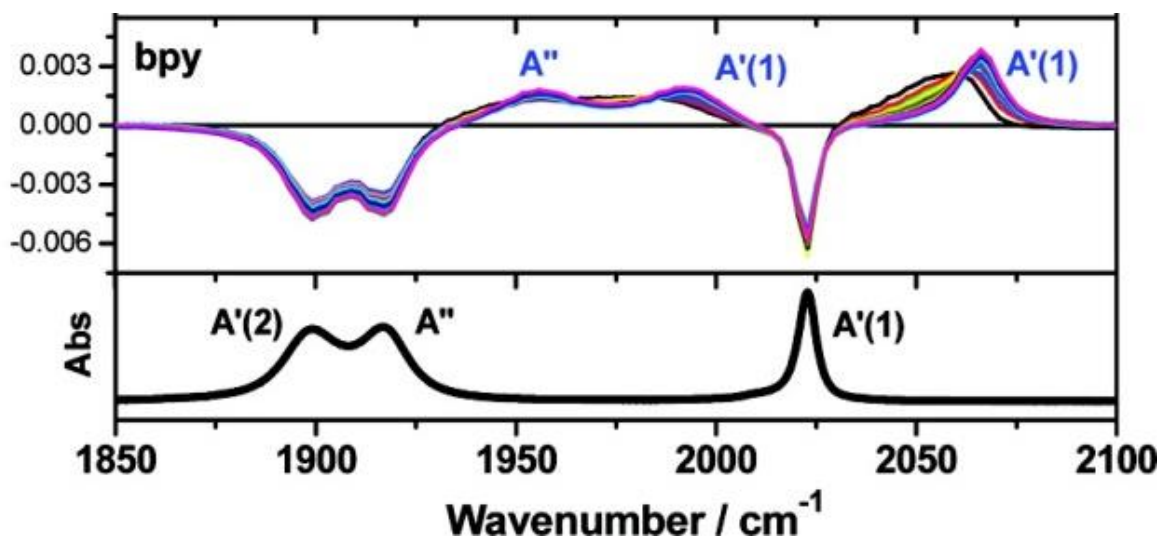




**Rysunek 19.** Widma absorpcji przejściowej w zakresie UV-Vis dla różnych opóźnień (po lewej) oraz widma DAS dla poszczególnych czasów zaniku (po prawej). Zarejestrowane dla związku koordynacyjnego  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{bpy})]$  w DMF. Zaadaptowano za zgodą z Ultrafast Excited-State Dynamics of Rhenium(I) Photosensitizers  $[\text{Re}(\text{Cl})(\text{CO})_3(\text{N},\text{N})]$  and  $[\text{Re}(\text{imidazole})(\text{CO})_3(\text{N},\text{N})]^+$ : Diimine Effects, A. El Nahhas, C. Consani, A. M. Blanco-Rodríguez, K. M. Lancaster, O. Braem, A. Cannizzo, M. Towrie, I. P. Clark, S. Záliš, M. Chergui i A. Vlček, *Inorg. Chem.*, 2011, 50, 2932–2943 (<https://doi.org/10.1021/ic102324p>), Copyright © 2011 American Chemical Society<sup>72</sup>. Prośby o wykorzystanie rysunku należy kierować do wydawnictwa.

Widma czasowo-rozdzielczej spektroskopii w zakresie podczerwieni (rozpuszczalnik - acetonitryl) cechują się występowaniem 3 pasm o ujemnej różnicy absorbancji ( $\Delta A$ ), które odpowiadają pasmom absorpcji stanu podstawowego, oraz 3 pasm o dodatniej  $\Delta A$ , przesuniętych hipsochromowo w stosunku do pasm absorpcji stanu podstawowego (patrz Rysunek 20). Wielkość przesunięcia pomiędzy pasmami absorpcji stanu podstawowego, a ich odpowiednikami dla stanu wzbudzonego pozwala porównać udział charakteru MLCT stanu wzbudzonego. Zmniejszenie gęstości elektronowej na atomie renu(I) powoduje przesunięcie hipsochromowe pasm odpowiadających drganiom  $\text{C}\equiv\text{O}$ , z kolei przesunięcie batochromowe sugeruje zwiększony udział charakteru LLCT<sup>75</sup>.





**Rysunek 20.** Czasowo-rozdzielcze widma absorpcji w zakresie IR dla różnych opóźnień (góra) i widmo stacjonarne (dół). Zarejestrowane dla związku koordynacyjnego  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{bpy})]$  w MeCN. Zaadaptowano za zgodą z Ultrafast Excited-State Dynamics of Rhenium(I) Photosensitizers  $[\text{Re}(\text{Cl})(\text{CO})_3(\text{N,N})]$  and  $[\text{Re}(\text{imidazole})(\text{CO})_3(\text{N,N})]^+$ : Diimine Effects, A. El Nahhas, C. Consani, A. M. Blanco-Rodríguez, K. M. Lancaster, O. Braem, A. Cannizzo, M. Towrie, I. P. Clark, S. Zális, M. Chergui i A. Vlček, *Inorg. Chem.*, 2011, 50, 2932–2943 (<https://doi.org/10.1021/ic102324p>), Copyright © 2011 American Chemical Society<sup>72</sup>. Prośby o wykorzystanie rysunku należy kierować do wydawnictwa.

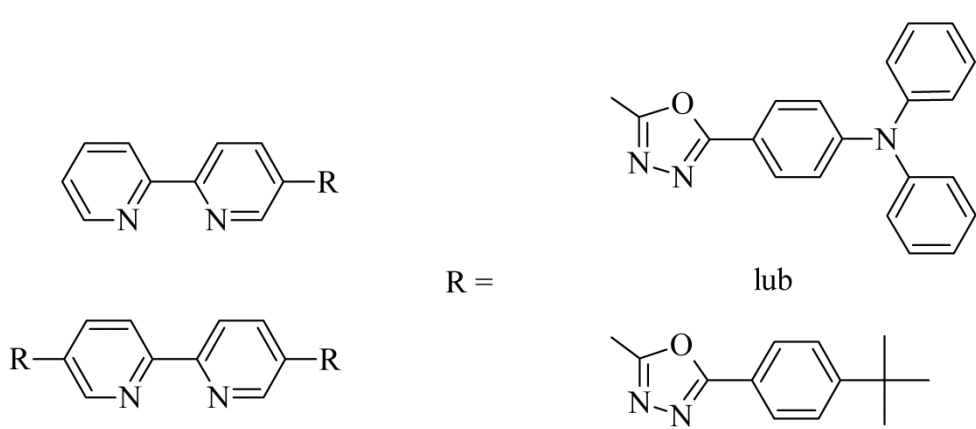
Wykorzystanie technik spektroskopii ultraszybkiej pozwala na dokładniejszy wgląd w charakter zjawisk zachodzących w związkach koordynacyjnych pod wpływem absorpcji światła. Te metody badawcze mogą być stosowane zarówno dla kompleksów nieemisyjnych (absorpcja przejściowa w zakresie UV-Vis oraz IR, rezonansowe widma Ramana), jak i emisyjnych (wszystkie techniki wymienione poprzednio oraz ultraszybka fotoluminescencja). Do pełnego zrozumienia zachodzących przemian i przyporządkowania odpowiednich charakterów stanom wzbudzonym bardzo ważne jest sprzężenie wyżej wspomnianych metod zarówno z obliczeniami teoretycznymi, jak również z pomiarami w zakresach nano-, mikro- i milisekundowych.

#### 4.6 Potencjał trójkarbonylowych związków koordynacyjnych renu(I) w technologii organicznych diod elektroluminescencyjnych (OLED)

Jak dotąd wiele trójkarbonylowych kompleksów renu(I) z ligandami diiminowymi, takimi jak pochodne 2,2'-bipirydyny, 1,10-fenantroliny, pirazyno[2,3-f][1,10]fenantroliny, 1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantroliny, 2-(pirydyn-2-yl)-1H-benzo[d]imidazolu, 2-(pirydyn-2-yl)-1,3,4-oksadiazolu i 4,5-diazafluorenu, zostało przetestowanych jako domieszki emisyjne w organicznych diodach elektroluminescencyjnych. Chociaż związki te wykazują mniejsze wydajności kwantowe i gorszą elektroluminescencję od fosforescencyjnych emiterów

opartych na irydzie(III) oraz platynie(II), to jednak ich potencjał na wykorzystanie w urządzeniach optoelektronicznych jest znaczący. Kompleksy renu(I) posiadają szereg zalet, takich jak łatwa synteza, duża stabilność termiczna i fotochemiczna oraz zakres emisji obejmujący żółtą i czerwoną barwę. Wspomniany zakres emisji jest stosunkowo ważny, gdyż obecnie poszukuje się wydajnych emiterów czerwonej części widma światła widzialnego, zachowujących dużą czystość koloru<sup>76</sup>. Również względnie krótkie czasy życia luminescencji (przeważnie poniżej 1  $\mu$ s) kompleksów renu(I) są korzystne, ze względu na możliwe zmniejszenie niepożądanych efektów takich jak anihilacja tryplet-tryplet, anihilacja tryplet-polaron, utrata równowagi ładunków, czy też indukowana polem dysocjacja ekscytonów, które prowadzą do obniżenia wydajności urządzeń optoelektronicznych<sup>77</sup>. Jednak najważniejszą zaletą trikarbonylowych kompleksów renu(I) pozostaje możliwość kształtowania i poprawy ich właściwości foto- i elektroluminescencyjnych za pomocą modyfikacji strukturalnych liganda organicznego i sfery koordynacyjnej renu(I).<sup>78</sup> Przedstawione poniżej przykłady dobrze obrazują rozwój badań dotyczących urządzeń OLED opartych na trikarbonylowych kompleksach renu(I) na przestrzeni ostatnich lat.

W roku 1999 Chan i współpracownicy opublikowali wyniki badań odnośnie wykorzystania związków koordynacyjnych renu(I) z 2,2'-bipirydyną (ligandy bipirydynowe przedstawiono na Rysunku 21), w technologii OLED. Otrzymane przez nich diody elektroluminescencyjne posiadały słabe parametry (maksymalna luminancja 730 cd/m<sup>2</sup>, maksymalna zewnętrzna wydajność kwantowa 0,1 %), co przypisano prostej konstrukcji urządzeń (dioda jednowarstwowa ITO/kompleks:matryca polimerowa/Al). Badania te stanowiły jednak dobry punkt odniesienia do projektowania luminescencyjnych związków koordynacyjnych o potencjalnym zastosowaniu do wytwarzania urządzeń OLED.<sup>79,80</sup>

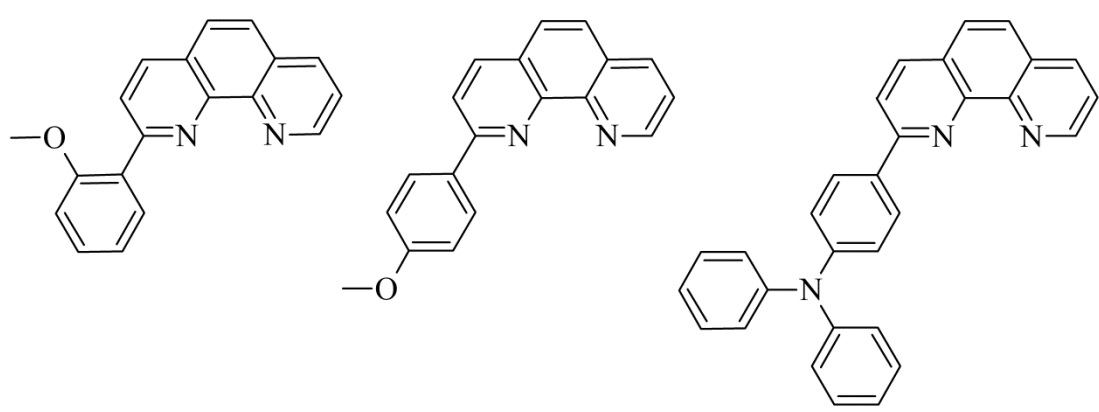


**Rysunek 21.** Pochodne ligandów 2,2'-bipirydynowych wykorzystane do syntezy związków koordynacyjnych zastosowanych przez Chana i współpracowników.

Wyniki Li i współpracowników opublikowane w 2004 roku pokazały, że niska wydajność kwantowa fotoluminescencji nie wyklucza zastosowania związków koordynacyjnych  $\text{renu(I)}$  do wytwarzania urządzeń OLED. Za fotoluminescencję i elektroluminescencję mogą bowiem odpowiadać różne stany wzbudzone. Autorzy wykazali to stosując w swoich badaniach kompleksy  $\text{renu(I)}$  z ligandami diiminowymi podstawionymi stilbenem. Ze względu na fotoizomeryzację stilbenu związek koordynacyjny  $\text{renu(I)}$  nie wykazywał fotoluminescencji w temperaturze pokojowej, jednak pod wpływem prądu świecił na czerwono, a elektroluminescencję przyporządkowano przejściu wewnątrz liganda (IL). Otrzymana przez nich dioda elektroluminescencyjna wykazywała luminancję  $120 \text{ cd/m}^2$  przy napięciu  $11 \text{ V}$ .<sup>81</sup>

Prace Si i współpracowników (2008 r.) dotyczące zastosowania 4,4'-bis[N-(1-naftylo)-N-fenylamino]bifenylem (CBP) wraz z karbonylowym związkiem koordynacyjnym  $\text{renu(I)}$  z ligandem dikarbonitrylopirazyno[2,3-f][1,10]fenantrolinowym do wytworzenia diody OLED pokazały natomiast możliwość modyfikowania barwy emitowanego światła ze względu na trzy odrębne pasma emisji przypisywane CBP ( $380 \text{ nm}$ ), kompleksowi  $\text{renu(I)}$  ( $560 \text{ nm}$ ) oraz eksciplexowi CBP z kompleksem  $\text{renu(I)}$  ( $620 \text{ nm}$ )<sup>82</sup>.

Bardzo dobre parametry urządzeń OLED uzyskano w przypadku zastosowania związków koordynacyjnych  $\text{renu(I)}$  z pochodnymi 1,10-fenantroliny (patrz Rysunek 22). Jedna z 3 diod otrzymanych przez Liu i współpracowników w roku 2012 charakteryzowała się maksymalną wydajnością  $12,2 \text{ cd/A}$  oraz luminancją przekraczającą  $7300 \text{ cd/m}^2$ . Dobre parametry urządzeń, w których zastosowano karbonylki  $\text{renu(I)}$  z pochodnymi 1,10-fenantroliny przypisano niskim czasom życia stanu trypletowego oraz dobrym zdolnościom wychwytywania ładunków<sup>83</sup>.



**Rysunek 22.** Pochodne liganda 1,10-fenantrolinowego wykorzystane przez Liu i współpracowników.

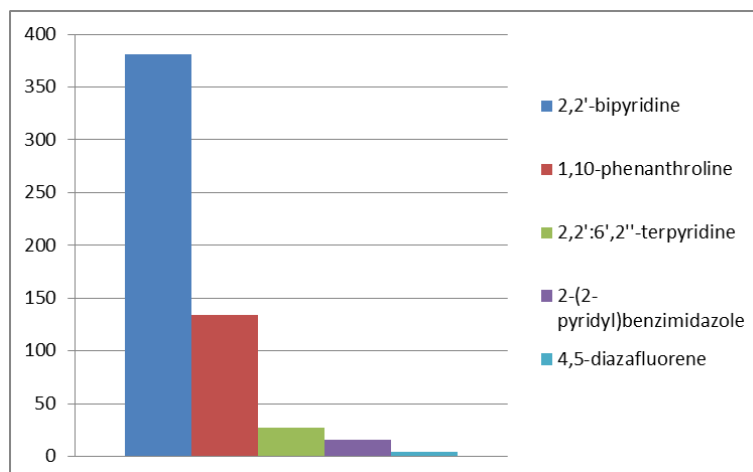
W ostatnich latach, ze względu na rosnące zapotrzebowanie na diody emitujące światło w zakresie dalekiej czerwieni oraz bliskiej podczerwieni zwrócono uwagę na potencjał związków koordynacyjnych renu(I) wykazujących emisję o charakterze  $^3\text{ILCT}$ . Urządzenia OLED z tego typami związków Re(I) skonstruował w 2013 Yu wraz współpracownikami, a otrzymana przez nich dioda charakteryzowała się luminancją rzędu  $920 \text{ cd/m}^2$ .<sup>84</sup>

Szczegółowa dyskusja wyników badań odnośnie wykorzystania karbonylowych związków renu(I) została przedstawiona w artykule autorstwa Zhao i współpracowników<sup>78</sup>.

#### 4.7 Karbonyłowe związki koordynacyjne renu(I) z ligandami 2,2':6',2''-terpirydynowymi i ich analogami

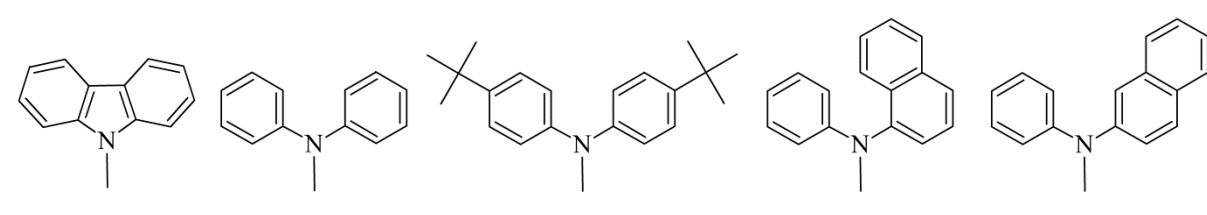
Ze względu na swoją budowę ligand 2,2':6',2''-terpirydynowy może w związkach kompleksowych renu(I) koordynować zarówno w sposób bidentny ( $\kappa^2\text{-terpy}$ ) jak i tridentny ( $\kappa^3\text{-terpy}$ ). Znane w literaturze związki koordynacyjne  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\kappa^2\text{-terpy})]$  charakteryzują się izomerią typu *fac*, z kolei związki koordynacyjne  $[\text{Re}(\text{CO})_2\text{Cl}(\kappa^3\text{-terpy})]$  izomerią typu *mer*. Ze względu na bidentny sposób koordynacji ligandów terpirydynowych, związki  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\kappa^2\text{-R-terpy})]$  można rozpatrywać jako kompleksy diiminowe, gdzie nieskoordynowany pierścień pirydylowy pełni rolę podstawnika. Występowanie tego pierścienia ma wpływ na labilność kompleksu<sup>85</sup> oraz stwarza nowe możliwości koordynacji (tworzenie tridentnych związków koordynacyjnych z renem lub kompleksów wielocentrowych)<sup>86–89</sup>.

W przeciwieństwie do gruntownie przebadanych związków typu  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{bpy})]$  oraz  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{phen})]$ , kompleksy renu(I) z pochodnymi 2,2':6',2''-terpirydyny (*terpy*) są jednak słabo opisane w literaturze (patrz Rysunek 23).



**Rysunek 23.** Liczba scharakteryzowanych strukturalnie kompleksów renu(I) z ligandami diiminowymi (Cambridge Structural Database wersja 5.37).

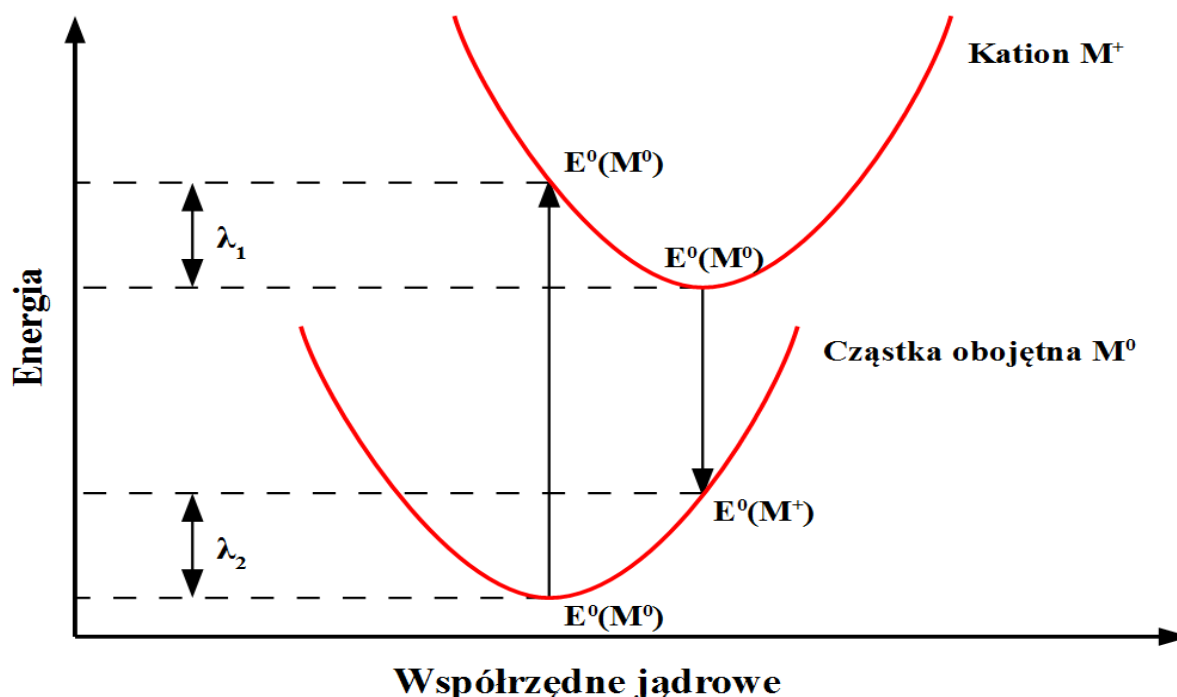
Brak zainteresowania tą grupą związków przypisuje się właściwościom związku  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{terpy})]$ , zsyntezowanego w 1988 przez Jurisa i współpracowników<sup>48</sup>, którego roztwory okazały się nieluminescencyjne w temperaturze pokojowej. W pierwszej dekadzie XXI wieku odżyło zainteresowanie karbonylkami renu(I) z pochodnymi 2,2':6',2''-terpirydyny. Badania wykazały wtedy możliwość poprawy właściwości emisyjnych tej grupy związków poprzez modyfikacje strukturalne liganda terpirydynowego<sup>90</sup>. W 2013 roku Wang i współpracownicy zademonstrowali potencjał tych układów, publikując badania na temat właściwości fotofizycznych serii kompleksów renu(I) ze zmodyfikowaną strukturalnie 4'-R-2,2':6',2''-terpirydyną zawierającą podstawniki oparte na karbazolu i difenylaminie<sup>91</sup> (Rysunek 24).



**Rysunek 24.** Podstawniki R zastosowane przez Wanga i współpracowników.

W ciele stałym karbonylki wykazywały silną emisję o charakterze fosforescencji w zakresie 532-554 nm. Obliczenia teoretyczne oparte na teorii funkcjonałów gęstości (DFT) oraz czasowo-zależnej teorii funkcjonałów gęstości (TD-DFT) również wskazywały na szerokie możliwości stosowania tych kompleksów jako materiałów do organicznych diod elektroluminescencyjnych<sup>92</sup>. Poza określeniem natury i energii stanów wzbudzonych stanowiących podstawę korelacji pomiędzy strukturą związku a ich właściwościami absorpcyjnymi, emisyjnymi i elektrochemicznymi, autorzy pracy<sup>92</sup> dokonali oszacowania strat energii wywołanych przepływem ładunków, bariery energetycznej ich wstrzykiwania, a

także charakteru tych ładunków (przewaga elektronów, przewaga dziur lub taki sam udział obu ładunków) w oparciu o obliczone potencjały ekstrakcji dziur, potencjału ekstrakcji elektronów i energii reorganizacji (patrz Rysunek 25).



**Rysunek 25.** Krzywe energii dla związku obojętnego i jego kationu. Suma wartości  $\lambda_1$  i  $\lambda_2$  jest określana jako energia reorganizacji.

Wyniki obliczeń teoretycznych wskazywały na możliwość szerokiego zastosowania  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\kappa^2\text{-terpy})]$  w technologii OLED. Na podkreślenie zasługuje fakt, że metodę tą z powodzeniem wykorzystano także w przypadku karbonylowych związków koordynacyjnych renu z ligandami diiminowymi, uzyskując dobre korelacje z danymi eksperymentalnymi<sup>93–96</sup>.

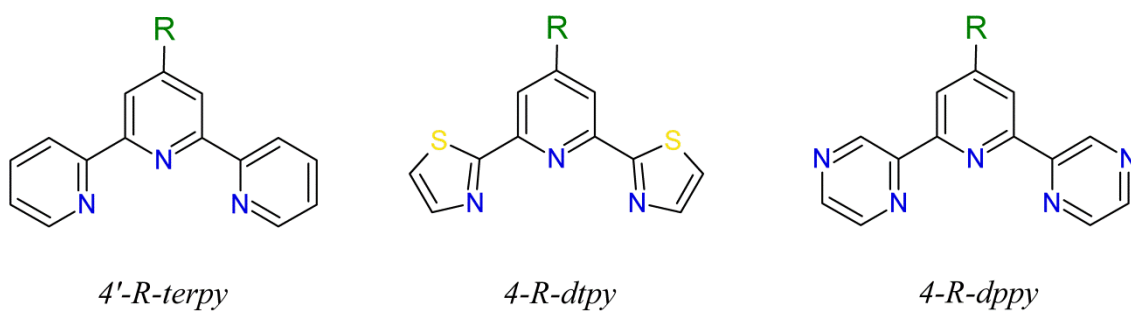
Warto w tym miejscu również nadmienić, że własności optyczne związków koordynacyjnych typu  $\text{mer-}[\text{Re}(\text{CO})_2\text{L}(\kappa^3\text{-terpy})]^{n+}$  (gdzie L – Cl, Br dla  $n = 0$ ; L – pirydyna dla  $n = 1$ ) były także przedmiotem badań<sup>86,88</sup>. Widma absorpcji UV-Vis tych układów obejmują cały lub prawie cały zakres światła widzialnego. W temperaturze pokojowej kompleksy te są jednak nieemisyjne lub emitują światło w zakresie bliskiej podczerwieni.

Opisane powyżej badania stały się moją inspiracją do pracy nad karbonyłowymi kompleksami renu(I) z nowymi pochodnymi terpirydyny i poszerzenia wiedzy na ich temat.

## 4.8 Cel badań

Głównym celem podjętych badań było wyznaczenie wpływu struktury ligandów triiminowych na właściwości optyczne trójkarbonylowych kompleksów renu(I) o ogólnym wzorze  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\kappa^2\text{-N}^{\wedge}\text{N})]$ , jak również określenie właściwości elektroluminescencyjnych oraz przydatności otrzymanych związków do wytwarzania organicznych diod elektroluminescencyjnych (OLED).

Ligandy wykorzystane do syntezy  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\kappa^2\text{-N}^{\wedge}\text{N})]$  były pochodnymi 2,2':6',2''-terpirydyny (R-*terpy*), 2,6-di(tiazol-2-yl)pirydyny (R-*dtpy*) oraz 2,6-di(pirazyn-2-yl)pirydyny (R-*dppy*) (Schemat 1). Modyfikacje strukturalne ligandów *terpy*, *dtpy* i *dppy* dotyczyły wprowadzania do ich szkieletu w pozycję 4' dla *terpy* i 4 dla *dtpy* oraz *dppy* podstawników o różnych właściwościach elektronodonorowych i elektronoakceptorowych, jak również o zmiennym stopniu zawady sterycznej, która ma wpływ na sprzężenie pomiędzy podstawnikiem, a triiminową częścią liganda. Ważnym aspektem było również określenie wpływu szkieletu (*terpy*, *dtpy* i *dppy*) na właściwości optyczne trójkarbonylowych kompleksów renu(I).



**Schemat 1.** Ogólne wzory trzech rodzajów ligandów triiminowych wykorzystanych do syntezy karbonylowych związków koordynacyjnych renu(I).

Szczegółowe cele mojej pracy przedstawiały się następująco:

1. Synteza nowych kompleksów renu  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\kappa^2\text{-R-terpy})]$ ,  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\kappa^2\text{-R-dtpy})]$  i  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\kappa^2\text{-R-dppy})]$  w reakcji podstawienia ligandów karbonylowych w cząsteczce  $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}]$  ligandami 4'-R-*terpy*, 4-R-*dtpy* lub 4-R-*dppy*, prowadzonych w roztworach acetonitrylowych lub toluenowych w temperaturze wrzenia roztworu.
2. Potwierdzenie struktury molekularnej i czystości związków  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\kappa^2\text{-N}^{\wedge}\text{N})]$  w oparciu o analizę elementarną, wysokorozdzielczą spektrometrię mas, wyniki badań

spektroskopowych w zakresie NMR i IR, oraz przy wykorzystaniu rentgenowskiej analizy strukturalnej dla związków otrzymanych w formie monokryształów.

3. Zbadanie właściwości termicznych i elektrochemicznych karbonylowych kompleksów renu(I).
4. Badania właściwości optycznych związków w zakresie UV-VIS, zarówno absorpcyjnych jak i emisyjnych, wraz określeniem natury stanów wzbudzonych.
5. Teoretyczne obliczenia za pomocą metod DFT i TD-DFT oraz ich wykorzystanie do interpretacji struktury elektronowej badanych kompleksów.
6. Wyznaczenie zależności pomiędzy strukturą liganda organicznego a właściwościami optycznymi, elektrochemicznymi i termicznymi kompleksów renu(I)  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\kappa^2\text{-R-terpy})]$ ,  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\kappa^2\text{-R-dtpy})]$  i  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\kappa^2\text{-R-dppy})]$ .
7. Wstępna ocena możliwości zastosowania otrzymanych związków koordynacyjnych renu(I) jako materiałów do wytwarzania organicznych diod elektroluminescencyjnych (OLED).

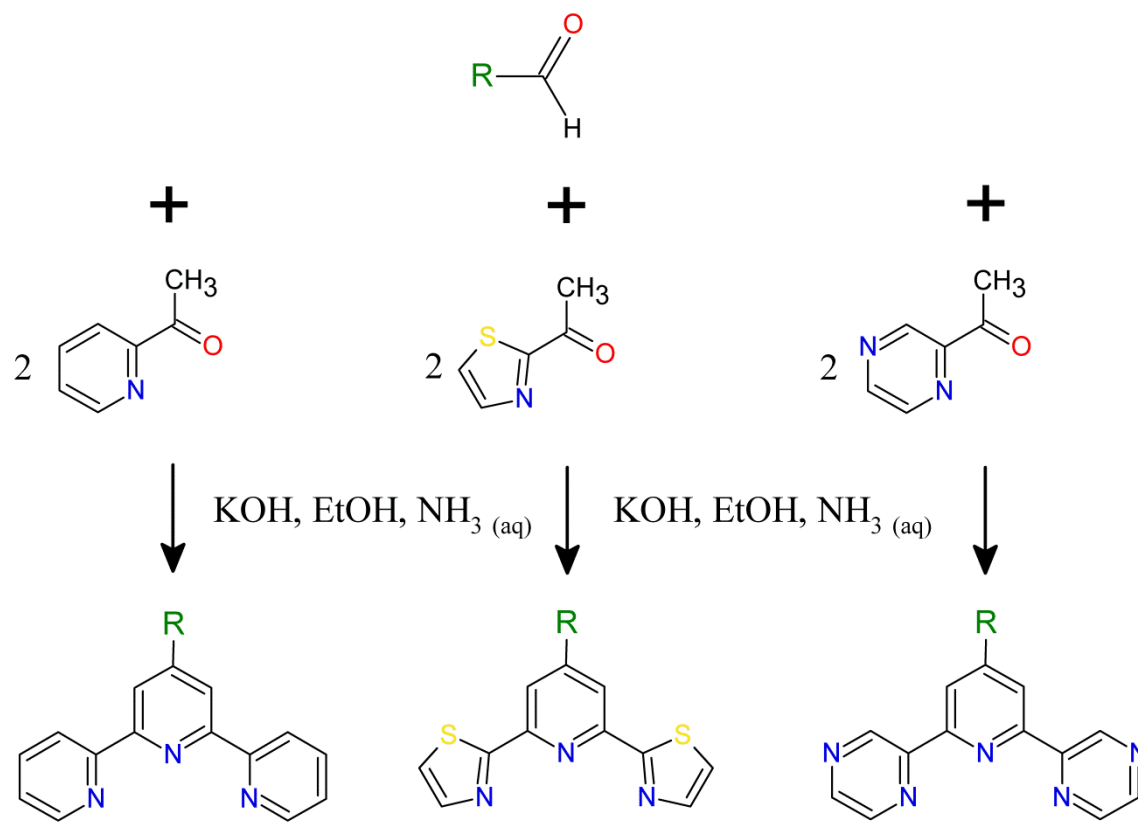


## 5 Część praktyczna

### 5.1 Odczynniki i ligandy triiminowe

W pracy wykorzystano  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$  dostępny komercyjnie (Sigma-Aldrich), nie przeprowadzając dalszego oczyszczania związku. Poli(9-winylokarbazol) PVK ( $M_n = 25\,000 - 50\,000$ ) oraz 2-(4-tert-butylofenyl)-5-(4-bifenylyl)-1,2,4-oksadiazol (PBD) zostały również zakupione od producenta Sigma-Aldrich i zastosowane bez dalszego oczyszczania. Poli(3,4-(etylenodiodkso)tiofen):poli-(styrenosiarczan) (PEDOT:PSS) (0,1 – 1,0 S/cm) oraz substraty z pikselowanymi anodami ITO zakupiono w firmie Ossila. Wszystkie rozpuszczalniki zastosowane do syntezy miały czystość do analiz (reagent grade), natomiast do badań spektroskopowych wykorzystano rozpuszczalniki o czystości spektroskopowej lub HPLC.

Ligandy triiminowe zostały otrzymane w Zakładzie Chemii Nieorganicznej, Metaloorganicznej i Katalizy Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach, a ich synteza opierała się na reakcji kondensacji Kröhnke w środowisku zasadowym, podczas której 2 mole 2-acetylopirydyny, 2-acetylotiazolu lub 2-acetylopirazyny reagują z 1 molem odpowiedniego aldehydu. W utworzonym diketonowym produkcie przejściowym dochodzi do zamknięcia pierścienia pod wpływem amoniaku, co prowadzi do otrzymania pożądanego ligandu triiminowego. Opisaną syntezę przedstawiono również na Schemacie 2.



**Schemat 2.** Synteza ligandów triiminowych w reakcji kondensacji Kröhnke w środowisku zasadowym.

## 5.2 Metody badawcze

### 5.2.1 Rentgenowska analiza strukturalna

Dane dyfrakcyjne dla 22 związków koordynacyjnych zostały otrzymane za pomocą dyfraktometru rentgenowskiego Gemini A Ultra, wyposażonego w detektor CCD Atlas oraz wykorzystującego monochromatyczne promieniowanie  $\text{MoK}\alpha$  ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ) w temperaturze pokojowej. Zbieranie danych oraz wyznaczanie komórki elementarnej przeprowadzono z pomocą pakietu CrysAlis firmy Oxford Diffraction<sup>97</sup>. Poprawki Lorentza, polaryzacyjna oraz empiryczna do absorpcji zostały uwzględnione z wykorzystaniem algorytmu skalowania SCALE3 ABSPACK. Struktury krystaliczne zostały wstępnie rozwiązane za pomocą metody Pattersona wykorzystując program SHELXS2014/6 oraz udokładnione pełnomacierzową metodą najmniejszych kwadratów używając programu SHELXL2014<sup>98</sup>, stosując anizotropowe współczynniki temperaturowe dla atomów niewodorowych. Położenia atomów wodoru udokładniono za pomocą modelu swobodnego unoszenia (riding model), przypisując im parametry przesunięcia izotropowego ( $d(\text{C-H})$ ) oraz temperaturowe czynniki izotropowe ( $U_{\text{iso}}(\text{H})$ ) równe  $d(\text{C-H}) = 0,93 \text{ \AA}$ ,  $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1,2 U_{\text{eq}}(\text{C})$  dla atomów węgla grup fenyłowych,  $d(\text{C-H}) = 0,96 \text{ \AA}$ ,  $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1,5 U_{\text{eq}}(\text{C})$  dla atomów węgla grup metylowych. Grupy metylowe zachowywały swobodę rotacji wokół ich lokalnej trójkrotnej osi symetrii.

### 5.2.2 Spektroskopia NMR

Widma  $^1\text{H}$  NMR i  $^{13}\text{C}$  NMR zostały zarejestrowane w temperaturze 295 K na spektrometrach NMR Bruker Avance 400 (częstotliwość rezonansowa 400 MHz dla widm  $^1\text{H}$  NMR oraz 100 MHz dla  $^{13}\text{C}$  NMR), a także Bruker Avance 500 (częstotliwość rezonansowa 500 MHz dla widm  $^1\text{H}$  NMR oraz 125 MHz dla  $^{13}\text{C}$  NMR). Jako rozpuszczalnik zastosowano deuterowany aceton i DMSO.

Homojądrowa spektroskopia korelacyjna została przeprowadzona za pomocą techniki 2D COSY (2D COReletion SpectroscopY – dwuwymiarowa spektroskopia korelacyjna), natomiast heterojądrowa spektroskopia korelacyjna za pomocą technik HMQC (Heteronuclear Multiple Quantum Correlation – heterojądrowa korelacja z detekcją przejść wielokwantowych) i HMBC (Heteronuclear Multiple Bond Coherence – heterojądrowa korelacja dalekiego zasięgu).

### 5.2.3 Spektroskopia IR

Widma IR zostały zarejestrowane za pomocą spektrofotometru FTIR Nikolet iS5 w zakresie  $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ , wykorzystując próbki w formie pastylek KBr.

### 5.2.4 Analiza elementarna

Oznaczenie składu procentowego węgla, wodoru i azotu wykonano przy użyciu aparatu do analizy elementarnej Vario EL III (Elementar, Germany), a także aparatu Vario EL Cube (Elementar, Germany).

### 5.2.5 Spektrometria mas

Spektrometria mas z jonizacją za pomocą elektrospreju (ESI-MS) została przeprowadzona za pomocą spektrometru mas Varian 500-MS IT. Instrument działał w trybie jonów dodatnich z napięciem kapilary 50V, napięciem igły 5kV oraz napięciem osłony 600V. Jako gaz suszący zastosowano azot o temperaturze  $150^{\circ}\text{C}$ . Wysokorozdzielcza spektrometria mas została przeprowadzona za pomocą spektrometru mas Waters Xevo G2 Q-TOF (Waters Corporation) z jonizacją za pomocą elektrospreju w trybie jonów dodatnich. Dane zostały zebrane dla wartości 100-1000 Da z czasem skanowania 0,1 s oraz skorygowane za pomocą wzorca zewnętrznego (roztwór leu-enkefaliny, Lock-Spray<sup>TM</sup>). Masy i skład molekularnych adduktów jonowych zostały obliczone za pomocą oprogramowania MassLynx (Waters). Spektrometria mas z jonizacją za pomocą elektrospreju została przeprowadzona za pomocą spektrometru Synapt G2-S (Waters) w trybie jonów dodatnich z napięciem kapilary 3 kV. Część pomiarów wysokorozdzielczą spektrometrią mas wykonano za pomocą spektrometru QTOF Maxis Impact Bruker wyposażonego w analizator typu q-TOF oraz elektrosprej (ESI) jako źródło jonów. Otrzymane wyniki zostały obliczone z wykorzystaniem pakietu oprogramowania Data Analysis 4.1.

### 5.2.6 Analiza termiczna

Pomiary właściwości termicznych metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC – Differential Scanning Calorimetry) przeprowadzono za pomocą aparatu TA-DSC 2010 w atmosferze azotu z wykorzystaniem szczelnych naczynek aluminiowych oraz ogrzewania o  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Natomiast pomiary metodą analizy termogravimetrycznej (TGA) przeprowadzono za pomocą analizatora termicznego TGA/DSC1 Mettler-Toledo, z szybkością ogrzewania  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  w strumieniu azotu.

### 5.2.7 Elektrochemia

Badania właściwości elektrochemicznych wykonano za pomocą potencjostatu ATLAS 0531 Electrochemical Unit & Impedance Analyzer, wykorzystując metodę woltamperometrii cyklicznej. Pomiary przeprowadzono w roztworach MeCN (Aldrich, czystość HPLC), z kolei 0,2-molowy heksafluorofosforan tetrabutyloamonowy ( $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ , Aldrich, czystość 99%) został wykorzystany jako elektrolit pomocniczy. Jako elektrody pracującą, pomocniczą i odniesienia zastosowano odpowiednio elektrodę platynową, cewkę platynową oraz elektrodę chlorosrebrową.

Potencjały zmierzono odnosząc się do elektrody referencyjnej dla środowiska niewodnego (srebrny drut zanurzony w mieszaninie 0,01-molowego  $\text{AgNO}_3$  oraz 0,1-molowego chloranu(VII) tetrabutyloamoniowego w acetonitrylu), której potencjał wynosił 0,542 V względem standardowej elektrody wodorowej w temperaturze 25 °C. Elektroda referencyjna została umieszczona w szklanej rurce mostka solnego z porowatym szklanym frytem, w celu uniknięcia zanieczyszczenia elektrody referencyjnej przez analit. Rurka mostka solnego została wypełniona acetonitrylowym roztworem elektrolitu pomocniczego o stężeniu 0,1 mol/l. Srebrny drut posłużył za elektrodę pomocniczą, a wszystkie pomiary wykonano w temperaturze  $25 \pm 1$  °C.

W obu przypadkach jako wzorzec wewnętrzny potencjału użyto ferrocenu (Fc), a Dane dotyczące potencjałów redoks zostały skorygowane, odnosząc się do wartości potencjału redoks pary  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  w próżni (-5,1 eV).

### 5.2.8 Spektrofotometria absorpcyjna

Widma elektronowe zostały zmierzone za pomocą spektrometru UV-Vis ThermoScientific Evolution 220 (w roztworach) oraz spektrometru UV-Vis-Nir Jasco V570 (w ciele stałym jako cienka warstwa osadzona na substracie szklanym lub jako blenda z poli(N-winylokarbazolem) (PVK), z 2-(4-tertbutylofenylo)-5-(4-bifenyl)-1,3,4-oksadiazolem (PBD) lub mieszaniną PVK:PBD (50:50 % wagowych) na substracie szklanym).

### 5.2.9 Fotoluminescencja

Stacjonarne pomiary luminescencyjne w ciele stałym oraz w roztworze przeprowadzono zostały zarejestrowane za pomocą spektrofluorymetru FLS-980 wyposażony w lampę ksenonową 450W oraz fotopowielacz PMT+500nm (Hamamatsu, R928P). Czas życia fotoluminescencji został zmierzony za pomocą metody czasowo skorelowanego zliczania pojedynczych fotonów (TCSPC) lub skalowania wielokanałowego (MCS). Jako

źródło wzbudzenia w metodzie TCSPC (światłem o długości fali 280nm, 310nm, 340nm, 375nm, 470nm i 520nm) wykorzystano diody TCSPC z modyfikowalnym okresem impulsów. Jako źródło wzbudzenia w metodzie MCS zastosowano mikrosekundową ksenonową lampę błyskową 60W. Stacjonarne pomiary fotoluminescencji w ciele stałym jako cienka warstwa na substracie szklanym oraz blenda z poli(N-winylokarbazolem) (PVK), z 2-(4-tertbutylofenylo)-5-(4-bifenylyl)-1,3,4-oksadiazolem (PBD) lub z PVK:PBD (50:50 % wagowych) na substracie szklanym zostały zmierzone za pomocą spektrofluorymetru Hitachi F-2500.

#### 5.2.10 Obliczenia kwantowochemiczne

Obliczenia kwantowo-chemiczne przeprowadzono za pomocą pakietu GAUSSIAN-09<sup>99</sup> lub GAUSSIAN-16<sup>100</sup>. Geometrie singletowego stanu podstawowego ( $S_0$ ) oraz trypletowego stanu wzbudzonego o najniższej energii ( $T_1$ ) zostały zoptymalizowane bez ograniczeń dotyczących symetrii za pomocą metody DFT z wykorzystaniem hybrydowego funkcyjału PBE1PBE<sup>101,102</sup>. Zastosowane w obliczeniach bazy funkcyjne to def2-TZVPD dla atomów renu oraz def2-TZVP dla atomów innych pierwiastków<sup>103–105</sup>. W przypadku związków dla których uzyskano monokryształy nadające się do pomiarów dyfraktometrycznych, jako początkową geometrię do optymalizacji zastosowano struktury molekularne otrzymane za pomocą analizy strukturalnej. Ponadto dla każdej zoptymalizowanej geometrii stanu podstawowego obliczono częstotliwości drgań, w celu potwierdzenia że otrzymana geometria odpowiada minimum na powierzchni energii potencjalnej. Na podstawie zoptymalizowanych geometrii stanu podstawowego i stanu wzbudzonego scharakteryzowano właściwości absorpcyjne oraz emisyjne. Do ich obliczenia wykorzystano metody TD-DFT (czasowo zależnej teorii funkcyjałów gęstości), stosując funkcyjały i bazy opisane wcześniej, a wpływ rozpuszczalnika (acetonitryl) odwzorowując za pomocą modelu spolaryzowanego kontinuum (PCM – Polarizable Continuum Model)<sup>106–108</sup>.

Przewidywane długości wiązań oraz kąty pomiędzy nimi dla związków koordynacyjnych, w przypadku których otrzymano struktury krystaliczne, zostały porównane w Tabeli A1 (aneks). Porównanie to pokazuje, że wartości eksperymentalne są dobrze odwzorowywane za pomocą obliczeń DFT, a błędy mieszczą się w zakresie spodziewanym dla kompleksów renu(I).

W celu zweryfikowania zachowania przejść z przeniesieniem ładunku w ligandach triiminowych w metodach TD-DFT, dla 10 najniżej leżących stanów wzbudzonych związków

4'-Ph-*terpy* i 4'-(N-pirolidylo-Ph)-*terpy* obliczono parametr  $\Lambda^{109-111}$ . Wspomniane 10 najniższych leżących stanów wzbudzonych otrzymano przy pomocy programu Gamess<sup>112,113</sup> na podstawie zoptymalizowanych geometrii obliczonych za pomocą programu Gaussian. Wpływ rozpuszczalnika (acetonitryl) odwzorowano za pomocą metody PCM, a do obliczeń elektrostatycznych PCM zastosowano model solwatacji oparty na gęstości (SMD – Solvation Model Density)<sup>114</sup>, będący częścią pakietu Gamess. Właściwości 4 niskoleżących singletowych stanów wzbudzonych dla ligandów 4'-Ph-*terpy* i 4'-(N-pirolidylo-Ph)-*terpy* wykorzystano obliczenia za pomocą metody pola samouzgodnionego dla kompletnej przestrzeni aktywnej (CASSCF – Complete Active Space Self-Consistent Field)<sup>115,116</sup> oraz wielostanowego rachunku zaburzeń drugiego rzędu dla kompletnej przestrzeni aktywnej (MS-CASPT2 – Multi-State Complete Active Space Second-order Perturbation Theory)<sup>117,118</sup>, zaimplementowanych w pakiecie MOLCAS<sup>119-121</sup>. Obliczenia te przeprowadzono używając bazy ANO-L<sup>122,123</sup> i przyjmując zoptymalizowaną geometrię ligandów 4'-Ph-*terpy* i 4'-(N-pirolidylo-Ph)-*terpy* na poziomie PBE1PBE/def2-TZVPD/def2-TZVP. Baza ANO-L została zastosowana z kontrakcjami 3s2p1d dla atomu azotu i węgla, a także 2s dla atomu wodoru. Kilka przestrzeni aktywnych zostało przetestowanych, co w rezultacie doprowadziło do wybrania przestrzeni CAS(12,12) do opisu najniższych leżących wzbudzeń elektronowych  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Wybrana przestrzeń zawiera 12 elektronów, 6 zajętych i 6 niezajętych orbitali  $\pi$ , których charakter jest podobny do tych biorących udział w przejściach obliczonych na poziomie TD-DFT. Podobnie jak uprzednio, model PCM został wykorzystany do uwzględnienia udziału rozpuszczalnika (acetonitrylu).

#### 5.2.11 Elektroluminescencja

Badania właściwości elektroluminescencyjnych zostały przeprowadzone poprzez przyłożenie napięcia do odpowiednio umocowanej próbki za pomocą precyzyjnego źródła prądu (Gw Instek PSP-405). Światło z urządzenia OLED zostało zebrane za pomocą 30 mm soczewek, skupione na szczelinie wejściowej (50  $\mu\text{m}$ ) monochromatora Shamrock SR-303i, a następnie zarejestrowane za pomocą detektora CCD Andor iDus 12305. Przeciętne czasy zbierania danych wynosiły 10 s, natomiast wstępne ustawienie aparatury pomiarowej zostało dokonane za pomocą lasera 405 nm.

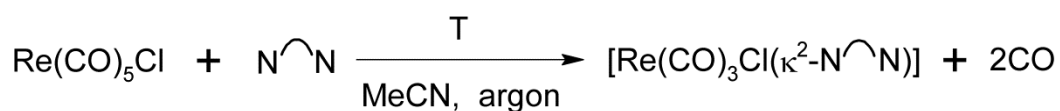
#### 5.2.12 Struktura warstwy aktywnej urządzeń OLED

Morfologia powierzchni warstwy aktywnej oraz jej grubość zostały określone za pomocą mikroskopii sił atomowych (AFM – Atomic Force Microscopy). Mikrografy AFM zostały uzyskane z wykorzystaniem urządzenia AFM Park XE-100 (Park System, Korea),

wyposażonego w skaner piezoelektryczny o zakresie skanowania 100x100  $\mu\text{m}^2$ . Obrazowanie próbek zostało przeprowadzone w trybie kontaktu przerywanego w temperaturze i warunkach pokojowych z szybkością skanowania rzędu 1 Hz. Do pomiarów wykorzystano wytrawiane sondy krzemowe (TESP, BRUKER) z nominalną stałą sprężystości 42 N/m, operujące przy częstotliwości rezonansowej 320 kHz. Chropowatość (RMS – Root-Mean-Square roughness) powierzchni próbki została obliczona na podstawie 5 pomiarów w różnych miejscach na powierzchni próbki.

### 5.3 Synteza związków $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\kappa^2\text{-terpy})]$ , $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\kappa^2\text{-dtpy})]$ i $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\kappa^2\text{-dppy})]$

Synteza związków koordynacyjnych Re(I) opierała się na reakcji podstawienia dwóch ligandów karbonylowych prekursora  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$  przez odpowiedni ligand triiminowy, koordynujący w sposób bidentny:



Reakcję prowadzono w autoklawie lub wykorzystując ogrzewanie w kolbie pod chłodnicą zwrotną.

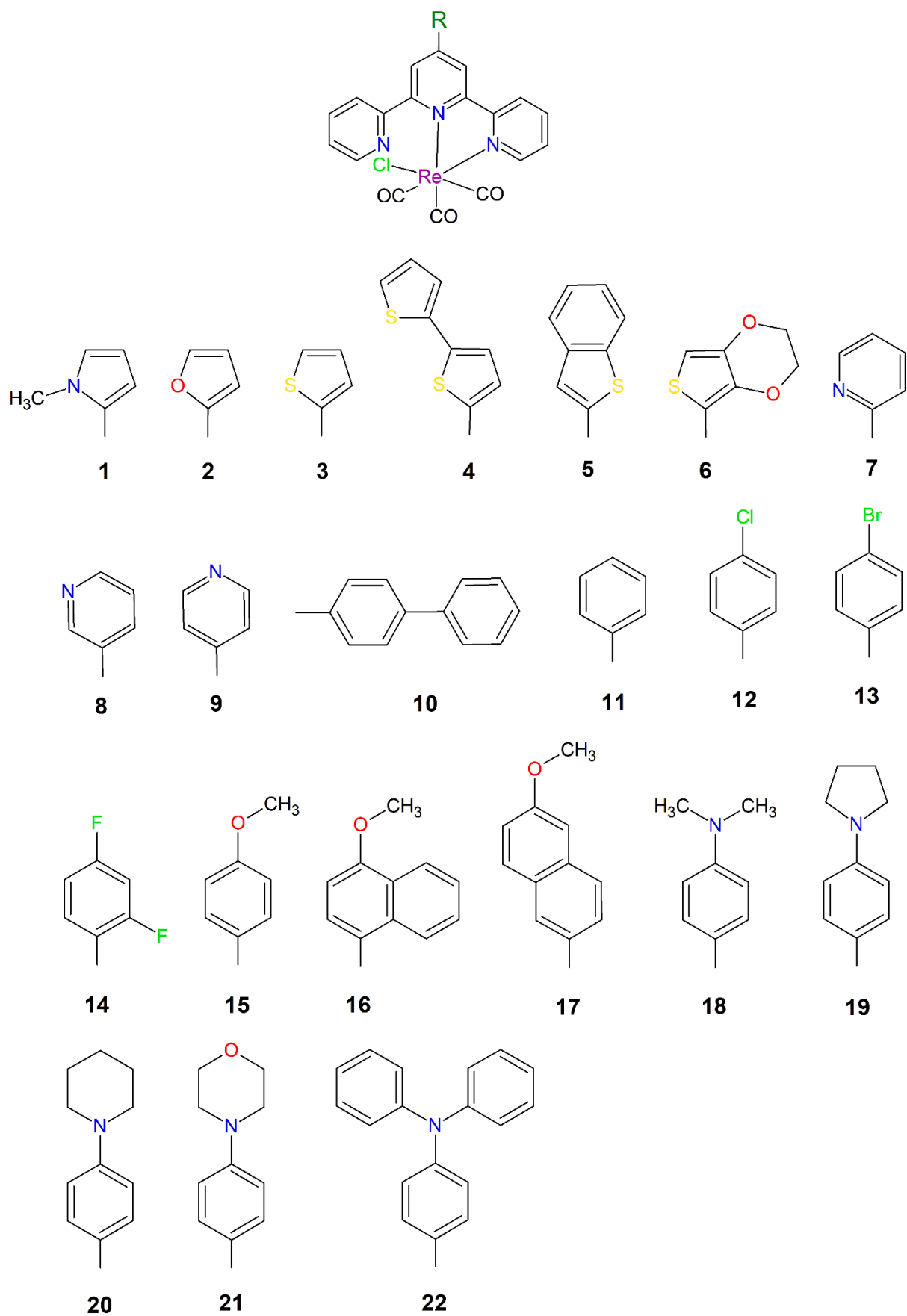
W przypadku pierwszej metody 0,10 g (0,27 mmol)  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$  oraz 0,27 mmol odpowiedniego liganda triiminowego rozpuszczono w argonowanym acetonitrylu ( $\approx 20$  ml), umieszczono w 25 ml teflonowych reaktorach do syntezy solwotermalnej, a następnie ogrzewano do temperatury 150  $^\circ\text{C}$  przez 20 godzin i utrzymywano w tej temperaturze przez kolejne 20-30 godzin, a następnie schładzano do temperatury pokojowej przez 30 godzin. Otrzymany w ten sposób krystaliczny osad odpowiedniego związku  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\kappa^2\text{-terpy})]$ ,  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\kappa^2\text{-dtpy})]$  lub  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\kappa^2\text{-dppy})]$  sączono i przemywano eterem dietylowym.

W drugiej metodzie 0,10 g (0,27 mmol)  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$  oraz 0,27 mmol odpowiedniego liganda triiminowego rozpuszczono w acetonitrylu ( $\approx 60$  ml) i ogrzewano w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika przez 8 godzin w atmosferze argonu. Następnie tak otrzymany roztwór pozostawiono do wolnego odparowania w temperaturze pokojowej i po kilku dniach wytracał się z roztworu krystaliczny osad odpowiedniego związku  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\kappa^2\text{-terpy})]$ ,  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\kappa^2\text{-dtpy})]$  lub  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\kappa^2\text{-dppy})]$ . Osad sączono i przemywano eterem dietylowym.

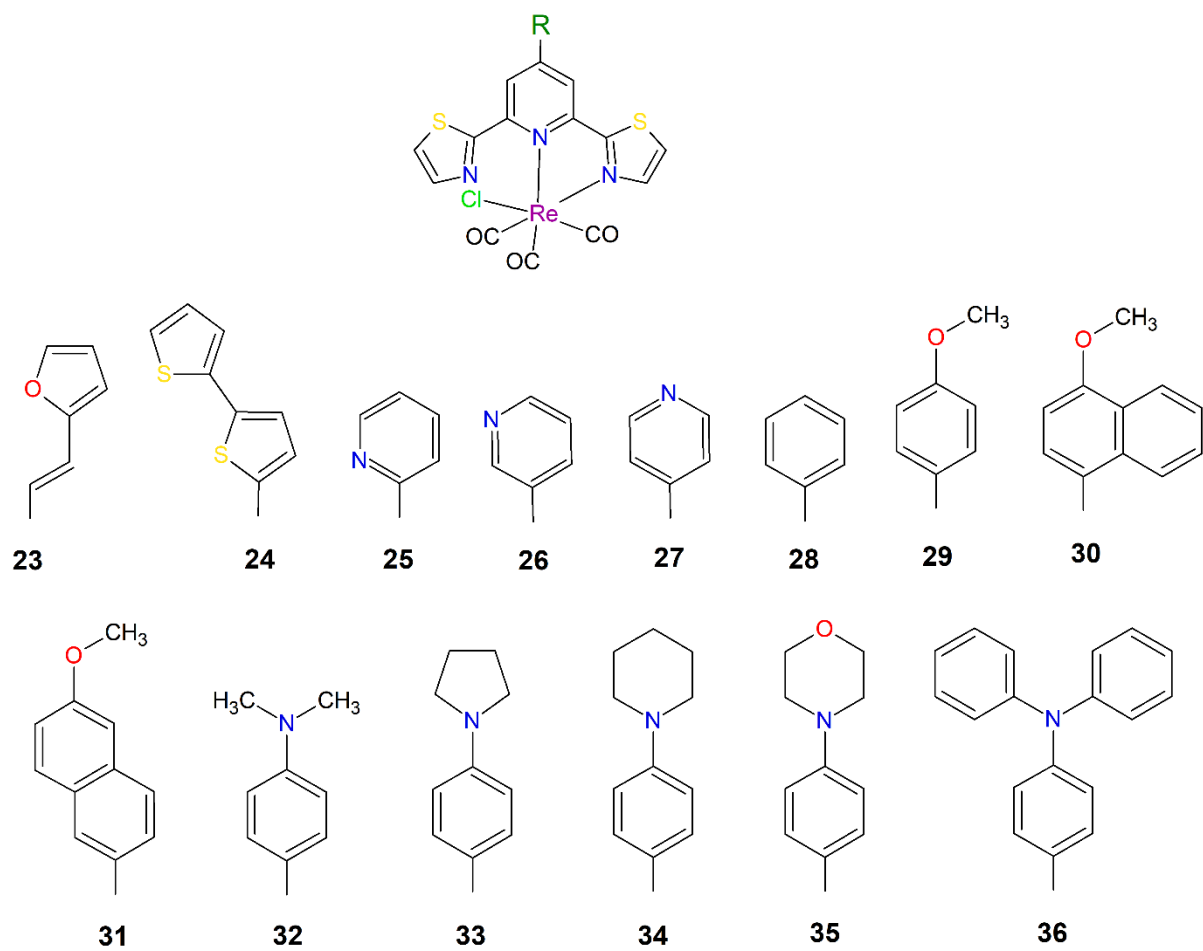


W rezultacie przeprowadzonych syntez otrzymałem 45 związków koordynacyjnych  $\text{renu(I)}$ , których wzory szkieletowe, wraz z przyporządkowanymi numerami przedstawiono na Rysunkach 26, 27 i 28.

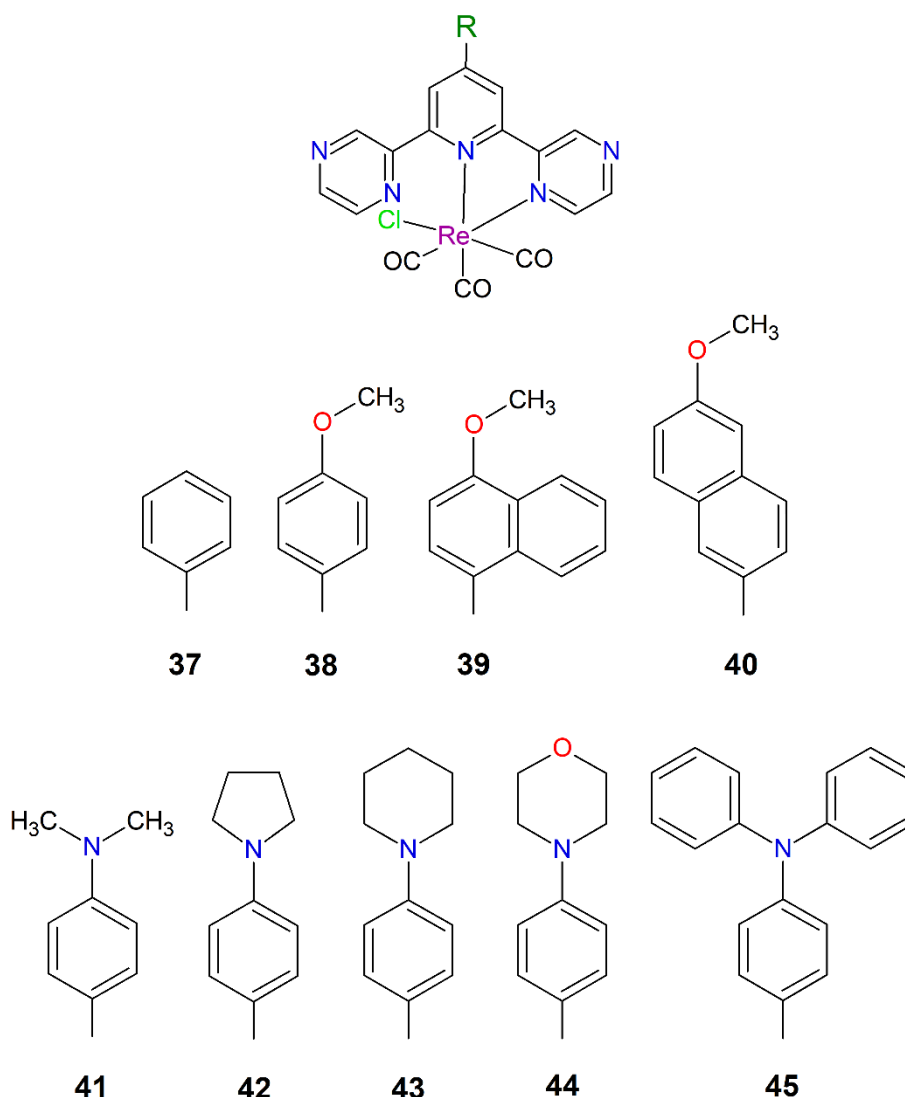




**Rysunek 26.** Szkieletowe wzory otrzymanych związków koordynacyjnych  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\kappa^2\text{-terpy})]$ .



**Rysunek 27.** Szkieletowe wzory otrzymanych związków koordynacyjnych  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\kappa^2\text{-dtpy})]$ .



**Rysunek 28.** Szkieletowe wzory otrzymanych związków koordynacyjnych  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\kappa^2\text{-dppy})]$ .

Struktury molekularne i czystość otrzymanych związków koordynacyjnych określano wykorzystując techniki spektroskopii jądrowego rezonansu magnetycznego (NMR), spektroskopii w podczerwieni (IR), spektrometrii mas (MS) lub analizy elementarnej, a w przypadku związków, dla których uzyskano monokryształy, również dyfraktometrycznej analizy strukturalnej. Monokryształy odpowiednie do badań dyfraktometrycznych otrzymano dla 22 związków, wykorzystując metodę krystalizacji poprzez powolne odparowanie rozpuszczalnika. Jako rozpuszczalniki stosowano acetonitryl, chloroform lub tetrahydrofuran.

Dane eksperymentalne stanowiące podstawę identyfikacji otrzymanych związków (za wyjątkiem wyników rentgenowskiej analizy strukturalnej) zestawiono poniżej:

**1:** Wydajność: 75%; IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2016(vs), 1923(vs) i 1864(vs)  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ ; 1613(s), 1569(m) i 1592(m)  $\nu(\text{C}=\text{N})$  i  $\nu(\text{C}=\text{C})$ ;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta/\text{ppm}$  = 9,05 (d, J =

5,1 Hz, 1H), 8,96 (d, J = 8,2 Hz, 1H), 8,78 (d, J = 4,3 Hz, 1H), 8,76 (s, 1H), 8,36 (t, J = 7,6 Hz, 1H), 8,04 (t, J = 7,5 Hz, 1H), 7,87 (s, 2H), 7,76 (t, J = 6,3 Hz, 1H), 7,65 – 7,56 (m, 1H), 7,20 (s, 1H), 7,09 (s, 1H), 6,27 (s, 1H), 3,96 (s, 3H), <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, DMSO-d<sup>6</sup>): δ/ppm = 198,31, 195,02, 191,61, 161,39, 158,45, 156,88, 156,81, 153,14, 149,68, 143,40, 140,41, 137,40, 130,90, 129,13, 127,80, 125,64, 125,54, 125,34, 123,22, 120,10, 115,60, 109,54, 36,73; MS: m/z 619,0547g/mol; DSC T<sub>m</sub>=275°C; TGA T<sub>5</sub>=288°C, T<sub>10</sub>=328°C, T<sub>max</sub>=315, 446°C; HRMS ESI– m/z 619,0538g/mol obliczone dla C<sub>23</sub>H<sub>16</sub>ClN<sub>4</sub>O<sub>3</sub>Re m/z 618,06g/mol.

**2:** Wydajność: 70%; IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 2017(vs), 1904(vs) i 1880(vs) ν(C≡O); 1618(m) i 1581(m) ν(C=N) i ν(C=C); <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sup>6</sup>): δ/ppm = 9,07 (d, J = 5,2 Hz, 1H), 9,00 (d, J = 12,1 Hz, 2H), 8,80 (d, J = 4,3 Hz, 1H), 8,40 (t, J = 7,9 Hz, 1H), 8,16 – 7,98 (m, 3H), 7,86 (dd, J = 13,0, 5,6 Hz, 2H), 7,81 – 7,75 (m, 1H), 7,67 – 7,59 (m, 1H), 6,87 (d, J = 1,8 Hz, 1H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, DMSO-d<sup>6</sup>) δ/ppm = 198,17, 194,87, 191,52 (3CO), 162,03, 158,13, 157,69, 156,58, 153,22, 149,80, 149,47, 147,62, 140,52, 140,28, 137,41, 127,99, 125,73, 125,56, 125,49, 121,35, 120,54, 117,38, 115,04, 114,02; DSC T<sub>m</sub>=345°C; TGA T<sub>5</sub>=376°C, T<sub>10</sub>=463°C, T<sub>max</sub>=355, 483°C; MS: m/z 606,0230g/mol; HRMS ESI– m/z 606,0222 g/mol obliczone dla C<sub>22</sub>H<sub>13</sub>ClN<sub>3</sub>O<sub>4</sub>SRe m/z 605,00g/mol.

**3:** Wydajność: 75%; IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 2016(vs), 1913(vs) i 1876(vs) ν(C≡O); 1610(s) i 1541(m) ν(C=N) i ν(C=C); <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sup>6</sup>): δ/ppm = 9,06 (t, J = 5,5 Hz, 2H), 8,97 (d, J = 1,6 Hz, 1H), 8,80 (d, J = 4,6 Hz, 1H), 8,39 (t, J = 7,9 Hz, 1H), 8,33 (dd, J = 3,7, 0,9 Hz, 1H), 8,05 (td, J = 7,7, 1,5 Hz, 1H), 7,99 (dd, J = 6,9, 1,6 Hz, 2H), 7,88 (d, J = 7,8 Hz, 1H), 7,81–7,75 (m, 1H), 7,63 (dd, J = 6,9, 5,0 Hz, 1H), 7,37 (dd, J = 4,9, 3,8 Hz, 1H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, DMSO-d<sup>6</sup>): δ/ppm = 198,17, 194,87, 191,50 (3CO), 161,98, 158,04, 157,70, 156,55, 153,20, 149,78, 144,82, 140,46, 138,58, 137,41, 132,19, 130,73, 129,98, 127,99, 125,89, 125,62, 125,50, 122,76, 119,19; DSC T<sub>m</sub>=363°C; TGA T<sub>5</sub>=360°C, T<sub>10</sub>=449°C, T<sub>max</sub>=362, 473°C; MS: m/z 622,0002g/mol; HRMS ESI– m/z 621,9992g/mol obliczone dla C<sub>22</sub>H<sub>13</sub>ClN<sub>3</sub>O<sub>3</sub>SRe m/z 621,06g/mol.

**4:** Wydajność: 70%; IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 2021(vs), 1915(vs) i 1889(vs) ν(C≡O); 1611(m) i 1586(m) ν(C=N) i ν(C=C); <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sup>6</sup>): δ/ppm = 9,07 (t, J = 6,4 Hz, 2H), 8,98 (s, 1H), 8,81 (d, J = 4,5 Hz, 1H), 8,40 (t, J = 7,8 Hz, 1H), 8,34 (d, J = 4,0 Hz, 1H), 8,06 (t, J = 7,7 Hz, 1H), 8,00 (s, 1H), 7,89 (d, J = 7,7 Hz, 1H), 7,79 (t, J = 6,4 Hz, 1H), 7,69 – 7,61 (m, 2H), 7,60 (d, J = 3,9 Hz, 1H), 7,54 (d, J = 3,3 Hz, 1H), 7,21 – 7,16 (m, 1H); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, DMSO-d<sup>6</sup>): δ/ppm = 198,18, 194,89, 191,54, 161,88, 158,01, 157,66, 156,53, 153,22, 149,77, 144,22, 142,01, 140,48, 137,44, 136,67, 135,92, 132,09, 129,32, 128,00, 127,79,

126,35, 126,25, 125,88, 125,62, 125,53, 122,35, 118,80; DSC  $T_m=300^{\circ}\text{C}$ ; TGA  $T_5=316^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{10}=460^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\max}=316$ ,  $467^{\circ}\text{C}$ ; MS:  $m/z$  703,9832g/mol; HRMS ESI–  $m/z$  703,9832g/mol obliczone dla  $\text{C}_{26}\text{H}_{15}\text{ClN}_3\text{O}_3\text{ReS}_2$   $m/z$  703,21g/mol.

**5:** Wydajność: 65%; IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2023(vs), 1937(vs) i 1889(vs)  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ ; 1615(m) i 1585(m)  $\nu(\text{C}=\text{N})$  i  $\nu(\text{C}=\text{C})$ ;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz, DMSO- $d^6$ ):  $\delta/\text{ppm}$  = 9,06 (d,  $J$  = 5,2 Hz, 1H), 8,85 (d,  $J$  = 8,2 Hz, 1H), 8,79 (d,  $J$  = 4,3 Hz, 1H), 8,69 (s, 1H), 8,36 (t,  $J$  = 7,8 Hz, 1H), 8,04 (t,  $J$  = 7,7 Hz, 1H), 8,00 (s, 1H), 7,85 (d,  $J$  = 7,8 Hz, 1H), 7,81 – 7,75 (m, 1H), 7,66 – 7,59 (m, 1H), 7,16 (s, 1H), 4,54 – 4,43 (m, 2H), 4,33 (s, 2H); widmo  $^{13}\text{C}$  NMR nie zostało zarejestrowane ze względu na zbyt małą rozpuszczalność kompleksu; DSC  $T_m=378^{\circ}\text{C}$ ; TGA  $T_5=394^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{10}=472^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\max}=380$ ,  $476^{\circ}\text{C}$ ; MS:  $m/z$  672,0158g/mol; HRMS ESI–  $m/z$  672,0149g/mol obliczone dla  $\text{C}_{26}\text{H}_{15}\text{ClN}_3\text{O}_3\text{SRe}$   $m/z$  671,14g/mol.

**6:** Wydajność: 75%; IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2023(vs), 1937(vs) i 1899(vs)  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ ; 1611(m) i 1588(m)  $\nu(\text{C}=\text{N})$  i  $\nu(\text{C}=\text{C})$ ;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz, DMSO- $d^6$ ):  $\delta/\text{ppm}$  = 9,06 (d,  $J$  = 4,7 Hz, 1H), 8,86 (d,  $J$  = 8,4 Hz, 1H), 8,79 (d,  $J$  = 4,8 Hz, 1H), 8,69 (s, 1H), 8,37 (t,  $J$  = 7,6 Hz, 1H), 8,04 (t,  $J$  = 7,4 Hz, 1H), 8,00 (s, 1H), 7,84 (d,  $J$  = 7,7 Hz, 1H), 7,78 (t,  $J$  = 6,3 Hz, 1H), 7,66 – 7,59 (m, 1H), 7,16 (s, 1H), 4,49 (s, 2H), 4,33 (s, 2H);  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz, DMSO- $d^6$ ):  $\delta/\text{ppm}$  = 198,14, 194,86, 191,59 (3CO), 161,60, 158,20, 157,28, 156,45, 153,26, 149,87, 144,51, 143,89, 142,90, 140,59, 137,42, 127,96, 125,57, 121,85, 118,22, 111,79, 105,72, 66,07, 64,52; DSC  $T_m=305^{\circ}\text{C}$ ; TGA  $T_5=322^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{10}=338^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\max}=324$ ,  $457^{\circ}\text{C}$ ; MS:  $m/z$  680,0057g/mol.

**7:** Wydajność: 70%; IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2014(vs), 1902(vs) i 1873(vs)  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ ; 1614(m) i 1587(m)  $\nu(\text{C}=\text{N})$  i  $\nu(\text{C}=\text{C})$ ;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz, DMSO- $d^6$ ):  $\delta/\text{ppm}$  = 9,35 (s, 1H), 9,08 (t,  $J=5,8$  Hz, 2H), 8,85 (d,  $J=3,9$  Hz, 1H), 8,82 (d,  $J=4,6$  Hz, 1H), 8,60 (d,  $J=8,0$  Hz, 1H), 8,54 (s, 1H), 8,41 (t,  $J=7,8$  Hz, 1H), 8,12 (td,  $J=7,8$ , 1,6 Hz, 1H), 8,07 (td,  $J=7,8$ , 1,3 Hz, 1H), 7,91 (d,  $J=7,8$  Hz, 1H), 7,80 (t,  $J=6,5$  Hz, 1H), 7,67 – 7,61 (m, 2H); widmo  $^{13}\text{C}$  NMR nie zostało zarejestrowane ze względu na zbyt małą rozpuszczalność kompleksu; DSC  $T_m=359^{\circ}\text{C}$ .

**8:** Wydajność: 70%; IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2019(vs), 1904(vs) i 1891(vs)  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ ; 1616(m) i 1588(m)  $\nu(\text{C}=\text{N})$  i  $\nu(\text{C}=\text{C})$ ;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz, DMSO- $d^6$ ):  $\delta/\text{ppm}$  = 9,39 (s, 1H), 9,19 (s, 1H), 9,11 (d,  $J=8,5$  Hz, 1H), 9,08 (d,  $J=5,3$  Hz, 1H), 8,83 – 8,76 (m, 2H), 8,60 (d,  $J=8,2$  Hz, 1H), 8,41 (t,  $J=8,1$  Hz, 1H), 8,31 (s, 1H), 8,07 (t,  $J=7,4$  Hz, 1H), 7,92 (d,  $J=8,0$  Hz, 1H), 7,80 (t,  $J=6,6$  Hz, 1H), 7,68 – 7,61 (m, 2H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz, DMSO- $d^6$ ):  $\delta/\text{ppm}$  = 198,22, 194,87, 191,35 (3CO), 162,00, 158,15, 157,73, 156,60, 153,21, 151,92, 149,71, 149,20, 148,60, 140,48, 137,45, 135,93, 131,14, 128,05, 126,03, 125,66, 125,50, 125,14, 124,59, 121,36; DSC  $T_m=316^{\circ}\text{C}$ .

**9:** Wydajność: 60%; IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2021(vs), 1941(vs) i 1883(vs)  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ ; 1617(m) i 1596(m)  $\nu(\text{C}=\text{N})$  i  $\nu(\text{C}=\text{C})$ ;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{DMSO-d}^6$ ):  $\delta/\text{ppm}$  = 9,20 (s, 1H), 9,10 (dd,  $J=9,0$ , 7,4 Hz, 2H), 8,84 (d,  $J=6,0$  Hz, 2H), 8,81 (d,  $J=4,6$  Hz, 1H), 8,42 (t,  $J=7,7$  Hz, 1H), 8,33 (s, 1H), 8,20 (d,  $J=6,1$  Hz, 2H), 8,08 (t,  $J=7,4$  Hz, 1H), 7,93 (d,  $J=7,7$  Hz, 1H), 7,80 (t, 1H), 7,65 (dd,  $J=7,0$ , 5,2 Hz, 1H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{DMSO-d}^6$ ):  $\delta/\text{ppm}$  = 198,19, 194,81, 191,29 (3CO), 162,20, 158,06, 157,99, 156,50, 153,25, 151,18, 149,75, 148,63, 142,53, 140,49, 137,46, 128,13, 126,11, 125,70, 125,55, 125,30, 122,41, 121,57; DSC  $T_m=358$  °C.

**10:** Wydajność: 75%, IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2021(vs), 1899(vs) i 1887(vs)  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ ; 1615(m)  $\nu(\text{C}=\text{N})$  i  $\nu(\text{C}=\text{C})$ ;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{DMSO-d}^6$ ):  $\delta/\text{ppm}$  = 9,15 (d,  $J = 10,6$  Hz, 2H), 9,08 (d,  $J = 5,0$  Hz, 1H), 8,81 (d,  $J = 4,2$  Hz, 1H), 8,41 (t,  $J = 8,0$  Hz, 1H), 8,33 (d,  $J = 8,2$  Hz, 2H), 8,26 (s, 1H), 8,07 (t,  $J = 7,7$  Hz, 1H), 7,94 (d,  $J = 7,3$  Hz, 3H), 7,80 (dd,  $J = 15,4$ , 7,5 Hz, 3H), 7,67 – 7,61 (m, 1H), 7,53 (t,  $J = 7,4$  Hz, 2H), 7,44 (t,  $J = 7,2$  Hz, 1H);  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{DMSO-d}^6$ ):  $\delta/\text{ppm}$  = 198,29, 194,95, 191,49 (3CO), 161,88, 158,30, 157,63, 156,74, 153,19, 150,53, 149,72, 142,92, 140,42, 139,34, 137,43, 134,04, 129,58, 128,96, 128,70, 127,93, 127,35, 125,98, 125,64, 125,45, 124,60, 120,89; DSC  $T_m=330$  °C; HRMS (ESI): 656,0985 g/mol obliczone dla  $\text{C}_{30}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_3\text{Re} [\text{M}-\text{Cl}]^+$ , zarejestrowane 656,0981 g/mol.

**11:** Wydajność: 75%; IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2018(vs), 1916(vs) i 1876(vs)  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ ; 1614(m), 1583(w) i 1539(w)  $\nu(\text{C}=\text{N})$  i  $\nu(\text{C}=\text{C})$ ;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{DMSO-d}^6$ ):  $\delta/\text{ppm}$  = 9,08 (t,  $J = 7,3$  Hz, 3H), 8,80 (d,  $J = 3,8$  Hz, 1H), 8,38 (t,  $J = 7,8$  Hz, 1H), 8,22–8,15 (m, 3H), 8,06 (t,  $J = 7,5$  Hz, 1H), 7,91 (d,  $J = 7,7$  Hz, 1H), 7,78 (t,  $J = 6,2$  Hz, 1H), 7,65–7,60 (m, 4H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{DMSO-d}^6$ ):  $\delta/\text{ppm}$  = 198,22, 194,90, 191,42 (3CO), 161,91, 158,25, 157,61, 156,70, 153,17, 151,21, 149,70, 140,46, 137,43, 135,23, 131,43, 129,87, 128,31, 127,95, 125,94, 125,63, 125,45, 124,86, 121,12; DSC  $T_m=333$ , 341 °C; TGA  $T_5=354$ °C,  $T_{10}=392$ °C,  $T_{\text{max}}=352$ , 428, 658°C; HRMS (ESI): 579,55 g/mol obliczone dla  $\text{C}_{24}\text{H}_{15}\text{ClN}_3\text{O}_3\text{Re} [\text{M}-\text{Cl}]^+$ , zarejestrowane 580,07 g/mol.

**12:** Wydajność: 65%; IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2023(vs), 1944(vs) i 1911(vs)  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ ; 1615(m) i 1589(m)  $\nu(\text{C}=\text{N})$  i  $\nu(\text{C}=\text{C})$ ;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{DMSO-d}^6$ ):  $\delta/\text{ppm}$  = 9,09 (dd,  $J = 12,0$ , 6,3 Hz, 3H), 8,80 (d,  $J = 4,2$  Hz, 1H), 8,40 (t,  $J = 7,7$  Hz, 1H), 8,26 (d,  $J = 8,4$  Hz, 2H), 8,22 (s, 1H), 8,06 (t,  $J = 7,6$  Hz, 1H), 7,91 (d,  $J = 7,7$  Hz, 1H), 7,81 – 7,76 (m, 1H), 7,70 (d,  $J = 8,4$  Hz, 2H), 7,66 – 7,60 (m, 1H);  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{DMSO-d}^6$ ):  $\delta/\text{ppm}$  = 198,25, 194,90, 191,43 (3CO), 161,93, 158,19, 157,69, 156,64, 153,21, 149,76, 149,71, 140,43, 137,43, 136,44, 134,00, 130,22, 129,81, 128,00, 126,00, 125,63, 125,47, 124,79, 121,04; DSC  $T_m=335$  °C;

HRMS (ESI): 614,0273 g/mol obliczone dla  $C_{24}H_{14}N_3O_3ReCl [M-Cl]^+$ , zarejestrowane 614,0266 g/mol.

**13:** Wydajność: 80%; IR (KBr,  $cm^{-1}$ ): 2022(vs), 1942(vs) i 1911(vs)  $\nu(C\equiv O)$ ; 1615(m) i 1589(m)  $\nu(C=N)$  i  $\nu(C=C)$ ;  $^1H$  NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta/ppm = 9,09$  (dd,  $J = 12,3, 6,7$  Hz, 3H), 8,80 (d,  $J = 4,4$  Hz, 1H), 8,40 (t,  $J = 7,8$  Hz, 1H), 8,22 (d,  $J = 6,3$  Hz, 1H), 8,19 (d,  $J = 8,5$  Hz, 2H), 8,06 (t,  $J = 7,4$  Hz, 1H), 7,91 (d,  $J = 7,8$  Hz, 1H), 7,83 (d,  $J = 8,5$  Hz, 2H), 7,81 – 7,76 (m, 1H), 7,67 – 7,60 (m, 1H);  $^{13}C$  NMR (125 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta/ppm = 198,24, 194,89, 191,41$  (3CO), 161,95, 158,19, 157,71, 156,63, 153,21, 149,88, 149,71, 140,44, 137,43, 134,38, 132,75, 130,42, 128,01, 126,00, 125,64, 125,48, 125,35, 124,75, 121,00; DSC  $T_m = 336$  °C; HRMS (ESI): 657,9759 g/mol obliczone dla  $C_{24}H_{14}N_3O_3ReBr [M-Cl]^+$ , zarejestrowane 657,9749 g/mol.

**14:** Wydajność: 75%; IR (KBr,  $cm^{-1}$ ): 2017(vs), 1938(vs) i 1884(vs)  $\nu(C\equiv O)$ ; 1612(m) i 1512(m)  $\nu(C=N)$  i  $\nu(C=C)$ ;  $^1H$  NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta/ppm = 9,08$  (d,  $J = 5,0$  Hz, 1H), 9,05 – 8,95 (m, 2H), 8,80 (d,  $J = 4,2$  Hz, 1H), 8,39 (t,  $J = 7,8$  Hz, 1H), 8,14 – 8,02 (m, 3H), 7,89 (d,  $J = 7,8$  Hz, 1H), 7,79 (t,  $J = 6,4$  Hz, 1H), 7,67 – 7,53 (m, 2H), 7,40 (t,  $J = 8,4$  Hz, 1H);  $^{13}C$  NMR (100 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta/ppm = 198,14, 194,84, 191,30$  (3CO), 165,35, 162,87, 161,67, 159,13, 158,06, 157,40, 156,50, 153,27, 149,80, 146,15, 140,55, 137,46, 128,09, 125,63, 123,47, 120,86, 113,24, 105,63; DSC (I skan)  $T_m = 223$  °C,  $T_c = 228$  °C  $T_m = 282$  °C, (II skan)  $T_g = 136$  °C; HRMS (ESI): 616,0483 g/mol obliczone dla  $C_{24}H_{13}N_3O_3ReF_2 [M-Cl]^+$ , zarejestrowane 616,0485 g/mol.

**15:** Wydajność: 75%; IR (KBr,  $cm^{-1}$ ): 2022(vs), 1936(vs) i 1910(vs)  $\nu(C\equiv O)$ ; 1604(m)  $\nu(C=N)$  i  $\nu(C=C)$ ;  $^1H$  NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta/ppm = 9,11$  (d,  $J = 8,2$  Hz, 1H,  $H^{C4}$ ), 9,07 – 9,04 (m, 2H,  $H^{C1+B2}$ ), 8,79 (d,  $J = 4,5$  Hz, 1H,  $H^{A1}$ ), 8,39 (t,  $J = 7,7$  Hz, 1H,  $H^{C3}$ ), 8,22 (d,  $J = 8,7$  Hz, 2H,  $H^{D2}$ ), 8,15 (s, 1H,  $H^{B4}$ ), 8,05 (t,  $J = 8,0$  Hz, 1H,  $H^{A3}$ ), 7,89 (d,  $J = 7,6$  Hz, 1H,  $H^{A4}$ ), 7,77 (t,  $J = 6,2$  Hz, 1H,  $H^{C2}$ ), 7,65 – 7,60 (m, 1H,  $H^{A2}$ ), 7,16 (d,  $J = 8,6$  Hz, 2H,  $H^{D3}$ ), 3,88 (s, 3H,  $H^{D5}$ );  $^{13}C$  NMR (100 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta/ppm = 198,25, 194,94, 191,50$  (3CO), 162,18, 161,77, 158,39, 157,44, 156,83, 153,13, 150,66, 149,67, 140,39, 137,37, 129,95, 127,85, 127,18, 125,83, 125,59, 125,36, 123,86, 120,18, 115,29, 55,99; DSC (I skan)  $T_m = 308$  °C; (II skan)  $T_g = 246$  °C;  $C_{25}H_{17}N_3O_4ClRe$  (645,08 g/mol): obliczone C – 46,55%, H – 2,66%, N – 6,51%, zarejestrowane C – 46,18%, H – 2,80%, N – 6,24%.

**16.**  $\frac{1}{2}MeCN$ : Wydajność: 70%; IR (KBr,  $cm^{-1}$ ): 2019(vs), 1911(vs) i 1885(vs)  $\nu(C\equiv O)$ ; 1609(s) i 1577(m)  $\nu(C=N)$  i  $\nu(C=C)$ ;  $^1H$  NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta/ppm = 9,09$  (d,  $J = 5,3$  Hz, 1H,  $H^{C1}$ ), 8,98 (s, 1H,  $H^{B2}$ ), 8,95 (d,  $J = 8,2$  Hz, 1H,  $H^{C4}$ ), 8,79 (d,  $J = 4,6$  Hz, 1H,

H<sup>A1</sup>), 8,35 – 8,31 (m, 2H, H<sup>C3+D9</sup>), 8,05 (dt, J = 7,7, 1,3 Hz, 1H, H<sup>A3</sup>), 7,97 – 7,93 (m, 3H, H<sup>C2+B4+A4</sup>), 7,79 – 7,75 (m, 2H, H<sup>D3+D6</sup>), 7,67 – 7,60 (m, 3H, H<sup>A2+D7+D8</sup>), 7,19 (d, J = 8,2 Hz, 1H, H<sup>D3</sup>), 4,08 (s, 3H, H<sup>D11</sup>); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, DMSO-d<sup>6</sup>): δ/ppm = 198,21, 194,99, 191,50 (3CO), 161,41, 158,20, 157,17, 156,80, 153,21, 152,31, 149,74, 140,49, 137,38, 131,25, 129,59, 128,58, 128,50, 127,92, 127,37, 126,47, 125,90, 125,72, 125,50, 125,43, 125,02, 124,71, 122,71, 104,81, 56,50; DSC T<sub>m</sub>=279, 294 °C; HRMS (ESI): 660,0934 g/mol obliczone dla C<sub>29</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>Re [M-Cl]<sup>+</sup>, zarejestrowane 660,0935 g/mol; C<sub>30</sub>H<sub>20,5</sub>N<sub>3,5</sub>O<sub>4</sub>ClRe (715,66 g/mol): obliczone C – 50,35%, H – 2,88%, N – 6,85%, zarejestrowane C – 50,63%, H – 3,07%, N – 6,75 %.

**17:** Wydajność: 70%; IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 2014(vs), 1903(vs) i 1888(vs) ν(C≡O); 1629(w), 1610(s), 1588(w) ν(C=N) i ν(C=C); <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sup>6</sup>): δ/ppm = 9,21 (s, 1H, H<sup>B2</sup>), 9,15 (d, J = 8,2 Hz, 1H, H<sup>C4</sup>), 9,08 (d, J = 5,3 Hz, 1H, H<sup>C1</sup>), 8,82 – 8,80 (m, 2H, H<sup>A1+D10</sup>), 8,41 (t, J = 8,0 Hz, 1H, H<sup>C3</sup>), 8,33 – 8,29 (m, 2H, H<sup>A3+D5</sup>), 8,09 – 7,99 (m, 3H, H<sup>A4+B4+D8</sup>), 7,93 (d, J = 7,7 Hz, 1H, H<sup>D3</sup>), 7,81 – 7,77 (m, 1H, H<sup>C2</sup>), 7,64 (dd, J = 7,2, 5,3 Hz, 1H, H<sup>A2</sup>), 7,46 (d, J = 2,2 Hz, 1H, H<sup>D2</sup>), 7,29 (dd, J = 8,9, 2,4 Hz, 1H, H<sup>D7</sup>), 3,93 (s, 3H, H<sup>D11</sup>); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, DMSO-d<sup>6</sup>): δ/ppm = 198,26, 194,96, 191,49 (3CO), 161,88, 159,28, 158,39, 157,58, 156,81, 153,19, 151,08, 149,72, 140,44, 137,43, 136,04, 131,03, 129,94, 128,90, 128,34, 127,93, 125,89, 125,64, 125,42, 124,49, 120,78, 120,14, 106,45, 55,88; DSC: (I skan) T<sub>m</sub>=270°C; (II skan) T<sub>g</sub>=185 °C; C<sub>29</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>ClRe (695,14 g/mol): obliczone C – 50,11%, H – 2,75%, N – 6,04%, zarejestrowane C – 50,20%, H – 3,01%, N – 6,03%.

**18:** Wydajność: 75%; IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 2019(vs), 1924(vs) i 1892(vs) ν(C≡O); 1600(s) i 1536(m) ν(C=N) i ν(C=C); <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sup>6</sup>): δ/ppm = 9,09 (d, J = 7,8 Hz, 1H), 9,04 (d, J = 5,3 Hz, 1H), 8,95 (s, 1H), 8,79 (s, 1H), 8,37 (t, J = 8,0 Hz, 1H), 8,12 (d, J = 8,9 Hz, 2H), 8,03 (d, J = 10,8 Hz, 2H), 7,86 (d, J = 7,7 Hz, 1H), 7,79 – 7,73 (m, 1H), 7,64 – 7,58 (m, 1H), 6,87 (d, J = 8,8 Hz, 2H), 3,06 (s, 6H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, DMSO-d<sup>6</sup>): δ/ppm = 198,32, 195,04, 191,67 (3CO), 161,45, 158,60, 157,11, 157,05, 153,05, 152,62, 150,84, 149,61, 140,31, 137,34, 129,29, 127,65, 125,62, 125,54, 125,25, 122,29, 120,97, 118,79, 112,53, 39,89; DSC T<sub>m</sub>=347 °C; HRMS (ESI): 623,1094 g/mol obliczone dla C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>Re [M-Cl]<sup>+</sup>, zarejestrowane 623,1092 g/mol.

**19:** Wydajność: 75%; IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 2019(vs), 1912(s) i 1886(vs) ν(C≡O); 1597(s), 1526(m) ν(C=N) i ν(C=C); <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sup>6</sup>): δ/ppm = 9,09 (d, J = 8,2 Hz, 1H), 9,04 (d, J = 5,3 Hz, 1H), 8,94 (s, 1H), 8,78 (d, J = 4,7 Hz, 1H), 8,37 (t, J = 7,9 Hz, 1H), 8,12



(d, J = 8,8 Hz, 2H), 8,04 (d, J = 9,5 Hz, 2H), 7,86 (d, J = 7,8 Hz, 1H), 7,78–7,73 (m, 1H), 7,61 (dd, J = 7,4, 4,9 Hz, 1H), 6,71 (d, J = 8,8 Hz, 2H), 3,38 (t, J = 5,6 Hz, 4H), 2,01 (t, J = 6,3 Hz, 4H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta/\text{ppm}$  = 198,33, 195,03, 191,65 (3CO), 161,55, 158,58, 157,19, 157,02, 153,30, 153,07, 150,67, 149,64, 140,32, 137,32, 129,38, 127,69, 125,68, 125,54, 125,25, 122,59, 119,11, 114,94, 48,48, 25,39, 24,40; DSC  $T_m=316^\circ\text{C}$ ; TGA  $T_5=333^\circ\text{C}$ ,  $T_{10}=467^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{max}}=330$ ,  $482^\circ\text{C}$ ; HRMS (ESI): 707,14 g/mol obliczone dla  $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{ClN}_4\text{O}_3\text{ReNa}$   $[\text{M} + \text{Na}]^+$ , zarejestrowane 707,08 g/mol.

**20:** Wydajność: 75%; IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2019(vs), 1916(vs) i 1880(vs)  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ ; 1595(m)  $\nu(\text{C}=\text{N})$  i  $\nu(\text{C}=\text{C})$ ;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta/\text{ppm}$  = 9,09 (d, J = 8,3 Hz, 1H), 9,04 (d, J = 4,8 Hz, 1H), 8,96 (d, J = 1,6 Hz, 1H), 8,78 (d, J = 4,7 Hz, 1H), 8,37 (td, J = 8,2, 1,3 Hz, 1H), 8,10 (d, J = 9,0 Hz, 2H), 8,07 – 8,01 (m, 2H), 7,87 (d, J = 7,8 Hz, 1H), 7,78 – 7,73 (m, 1H), 7,61 (dd, J = 7,1, 5,3 Hz, 1H), 7,08 (d, J = 9,1 Hz, 2H), 3,40 – 3,36 (m, 4H), 1,62 (s, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta/\text{ppm}$  = 198,36, 195,06, 191,74 (3CO), 161,41, 158,66, 157,09, 153,03, 150,89, 150,05, 149,62, 140,27, 137,29, 129,37, 127,60, 125,50, 125,20, 122,00, 120,29, 118,53, 112,51, 47,77, 31,14, 25,42; DSC: (I skan)  $T_m=312$ ,  $321^\circ\text{C}$  z rozkładem; HRMS (ESI): 332,0737 g/mol obliczone dla  $\text{C}_{29}\text{H}_{25}\text{N}_4\text{O}_3\text{Re}$   $[\text{M}-\text{Cl}+\text{H}]^{2+}$ , zarejestrowane 332,0739 g/mol.

**21:** Wydajność: 65%; IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2016(vs), 1934(vs) i 1868(vs)  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ ; 1597(m)  $\nu(\text{C}=\text{N})$  i  $\nu(\text{C}=\text{C})$ ;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta/\text{ppm}$  = 9,09 (d, J = 8,3 Hz, 1H), 9,05 (d, J = 5,3 Hz, 1H), 8,99 (d, J = 1,5 Hz, 1H), 8,78 (d, J = 4,7 Hz, 1H), 8,42 – 8,33 (m, 1H), 8,15 (d, J = 9,0 Hz, 2H), 8,09 (d, J = 1,6 Hz, 1H), 8,04 (td, J = 7,7, 1,6 Hz, 1H), 7,87 (d, J = 7,8 Hz, 1H), 7,80 – 7,72 (m, 1H), 7,61 (ddd, J = 7,6, 5,0, 0,8 Hz, 1H), 7,12 (d, J = 9,0 Hz, 2H), 3,79 – 3,75 (m, 4H), 3,34 – 3,29 (m, 5H);  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta/\text{ppm}$  = 198,33, 195,01, 191,63 (3CO), 161,62, 158,54, 157,28, 156,97, 153,32, 153,11, 150,63, 149,65, 140,36, 137,35, 129,33, 127,76, 125,75, 125,57, 125,30, 124,00, 122,95, 119,37, 114,87, 66,38, 47,53; DSC: (I skan)  $T_m=324$ ,  $340^\circ\text{C}$  z rozkładem; HRMS (ESI): 665,1194 g/mol obliczone dla  $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_4\text{Re}$   $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ , zarejestrowane 665,1212 g/mol.

**22:** Wydajność: 65%; IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2023(vs), 1904 (vs) i 1872(vs)  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ ; 1584(m),  $\nu(\text{C}=\text{N})$  i  $\nu(\text{C}=\text{C})$ ;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta/\text{ppm}$  = 9,06 (d, J = 1,5 Hz, 1H), 9,05 (s, 1H), 9,00 (d, J = 1,2 Hz, 1H), 8,79 (d, J = 4,7 Hz, 1H), 8,37 (t, J = 8,1 Hz, 1H), 8,11 (d, J = 8,9 Hz, 2H), 8,09 (d, J = 1,5 Hz, 1H), 8,04 (td, J = 7,8, 1,5 Hz, 1H), 7,88 (d, J = 7,7 Hz, 1H), 7,79 – 7,74 (m, 1H), 7,61 (dd, J = 7,2, 5,2 Hz, 1H), 7,40 (t, J = 7,9 Hz, 4H), 7,19 – 7,14 (m, 6H), 7,03 (d, J = 8,8 Hz, 2H), 2,30 (s, 1H); widmo  $^{13}\text{C}$  NMR nie zostało

zarejestrowane ze względu na zbyt małą rozpuszczalność kompleksu; DSC: (I skan)  $T_m=218^\circ\text{C}$ , (II skan)  $T_g=220^\circ\text{C}$ ; HRMS (ESI): 747,1402 g/mol obliczone dla  $\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_3\text{Re} [\text{M}-\text{Cl}]^+$ , zarejestrowane 747,1432 g/mol.

**23:** Wydajność: 70%; IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2022(vs), 1920(vs) i 1888(vs)  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ ; 1603(s)  $\nu(\text{C}=\text{N})$  i  $\nu(\text{C}=\text{C})$ ;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz, aceton- $\text{d}_6$ ):  $\delta/\text{ppm} = 8,68$  (d,  $J = 1,7$  Hz, 1H), 8,34 (d,  $J = 3,4$  Hz, 1H), 8,23 (d,  $J = 3,4$  Hz, 1H), 8,13 (d,  $J = 3,2$  Hz, 1H), 8,07 (dd,  $J = 7,9, 2,5$  Hz, 2H), 7,88 (d,  $J = 16,2$  Hz, 1H), 7,77 (d,  $J = 1,6$  Hz, 1H), 7,26 (d,  $J = 16,2$  Hz, 1H), 6,83 (d,  $J = 3,3$  Hz, 1H), 6,64 (dd,  $J = 3,4, 1,8$  Hz, 1H); widmo  $^{13}\text{C}$  NMR nie zostało zarejestrowane ze względu na zbyt małą rozpuszczalność kompleksu; DSC (I skan)  $T_m=288^\circ\text{C}$ ; (II skan)  $T_g=159^\circ\text{C}$ ,  $T_c=265^\circ\text{C}$ ,  $T_m=307^\circ\text{C}$ ; HRMS (ESI): 643,10 g/mol obliczone dla  $\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{ClN}_3\text{O}_4\text{S}_2\text{ReNa} [\text{M}+\text{Na}]^+$ , zarejestrowane 665,93 g/mol.

**24:** Wydajność: 70%; IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2020(vs), 1907(vs) i 1884(vs)  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ ; 1606(s), 1542(m) i 1514(m)  $\nu(\text{C}=\text{N})$  i  $\nu(\text{C}=\text{C})$ ;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz, aceton- $\text{d}_6$ ):  $\delta/\text{ppm} = 9,18$  (d,  $J = 1,9$  Hz, 1H), 8,82 (d,  $J = 3,3$  Hz, 1H), 8,71 (d,  $J = 3,3$  Hz, 1H), 8,67 (d,  $J = 4,0$  Hz, 1H), 8,60 (d,  $J = 3,2$  Hz, 1H), 8,57 (d,  $J = 1,9$  Hz, 1H), 8,54 (d,  $J = 3,2$  Hz, 1H), 8,05 (dd,  $J = 5,1, 1,1$  Hz, 1H), 7,98 – 7,94 (m, 2H), 7,63 (dd,  $J = 5,1, 3,7$  Hz, 1H); widmo  $^{13}\text{C}$  NMR nie zostało zarejestrowane ze względu na zbyt małą rozpuszczalność kompleksu; DSC (I skan)  $T_m=324^\circ\text{C}$ ; (II skan)  $T_g=183^\circ\text{C}$ ; TGA  $T_5=353^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{max}}=382^\circ\text{C}$ ; HRMS (ESI): 715,26 g/mol obliczone dla  $\text{C}_{22}\text{H}_{11}\text{ClN}_3\text{O}_3\text{S}_4\text{ReNa} [\text{M}+\text{Na}]^+$ , zarejestrowane 737,88 g/mol.

**25:** Wydajność: 65%; IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2016(vs), 1924(s) i 1883(vs)  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ ; 1611(m) i 1542(m)  $\nu(\text{C}=\text{N})$  i  $\nu(\text{C}=\text{C})$ ;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz, aceton- $\text{d}_6$ ):  $\delta/\text{ppm} = 9,17$  (d,  $J = 1,7$  Hz, 1H), 8,88 (d,  $J = 4,7$  Hz, 1H), 8,67 (d,  $J = 1,7$  Hz, 1H), 8,52 (d,  $J = 8,0$  Hz, 1H), 8,40 (d,  $J = 3,3$  Hz, 1H), 8,29 (d,  $J = 3,3$  Hz, 1H), 8,17 (d,  $J = 3,2$  Hz, 1H), 8,13 – 8,08 (m, 2H), 7,66 – 7,61 (m, 1H); widmo  $^{13}\text{C}$  NMR nie zostało zarejestrowane ze względu na zbyt małą rozpuszczalność kompleksu; DSC (I skan)  $T_g=183^\circ\text{C}$ ,  $T_m=334^\circ\text{C}$ ; (II skan)  $T_g=188^\circ\text{C}$ ; TGA  $T_5=340^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{max}}=347^\circ\text{C}$ ; HRMS (ESI): 628,09 g/mol obliczone dla  $\text{C}_{19}\text{H}_{10}\text{ClN}_4\text{O}_3\text{S}_2\text{ReNa} [\text{M}+\text{Na}]^+$ , zarejestrowane 650,93 g/mol.

**26:** Wydajność: 65%; IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2023(vs), 1915(vs) i 1882(vs)  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ ; 1598(m) i 1542(m)  $\nu(\text{C}=\text{N})$  i  $\nu(\text{C}=\text{C})$ ;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz, aceton- $\text{d}_6$ ):  $\delta/\text{ppm} = 8,79$  (d,  $J = 1,9$  Hz, 1H), 8,36 (d,  $J = 3,3$  Hz, 1H), 8,25 (d,  $J = 3,3$  Hz, 1H), 8,22 (d,  $J = 1,9$  Hz, 1H), 8,17 – 8,15 (m, 1H), 8,15 – 8,12 (m, 2H), 8,07 (d,  $J = 3,2$  Hz, 1H), 7,19 (dd,  $J = 7,1, 5,0$  Hz, 2H); widmo  $^{13}\text{C}$  NMR nie zostało zarejestrowane ze względu na zbyt małą rozpuszczalność kompleksu; DSC (I skan)  $T_m=212^\circ\text{C}$ ; (II skan)  $T_g=172^\circ\text{C}$ ; TGA  $T_5=303^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{max}}=323, 390^\circ\text{C}$ ; HRMS

(ESI): 628,09 g/mol obliczone dla  $C_{19}H_{10}ClN_4O_3S_2ReNa [M+Na]^+$ , zarejestrowane 650,93 g/mol.

**27:** Wydajność: 60%; IR (KBr,  $cm^{-1}$ ): 2023(vs), 1912(vs) i 1892(vs)  $\nu(C\equiv O)$ ; 1611(m)  $\nu(C=N)$  i  $\nu(C=C)$ ;  $^1H$  NMR (400 MHz, aceton- $d_6$ ):  $\delta/ppm = 9,11$  (d,  $J = 6,7$  Hz, 2H), 8,41 (s, 1H), 8,35 – 8,28 (m, 2H), 8,22 (s, 1H), 8,16 (s, 1H), 8,11 (s, 1H), 8,07 (s, 1H), 7,89 (s, 1H); widmo  $^{13}C$  NMR nie zostało zarejestrowane ze względu na zbyt małą rozpuszczalność kompleksu; DSC (I skan)  $T_{m1}=193^\circ C$ ,  $T_{m2}=219^\circ C$ ; (II skan)  $T_g=187^\circ C$ ; TGA  $T_5=366^\circ C$ ,  $T_{max}=408^\circ C$ ; HRMS (ESI): 628,09 g/mol obliczone dla  $C_{19}H_{10}ClN_4O_3S_2ReNa [M+Na]^+$ , zarejestrowane 650,93 g/mol.

**28:** Wydajność: 75%; IR (KBr,  $cm^{-1}$ ): 2021(vs), 1913(vs) i 1887(vs)  $\nu(C\equiv O)$ ; 1611(s) i 1542(w)  $\nu(C=N)$  i  $\nu(C=C)$ ;  $^1H$  NMR (400 MHz, aceton- $d_6$ ):  $\delta/ppm = 8,84$  (s, 1H), 8,37 (d,  $J = 3,2$  Hz, 1H), 8,27 (s, 2H), 8,14 (dd,  $J = 5,7, 2,6$  Hz, 3H), 8,09 (d,  $J = 3,0$  Hz, 1H), 7,64 (d,  $J = 1,1$  Hz, 1H), 7,63 (d,  $J = 2,4$  Hz, 2H); widmo  $^{13}C$  NMR nie zostało zarejestrowane ze względu na zbyt małą rozpuszczalność kompleksu; DSC  $T_m=282^\circ C$ ,  $T_c=292^\circ C$ ,  $T_m=305^\circ C$ ; TGA  $T_5=312^\circ C$ ,  $T_{10}=328^\circ C$ ,  $T_{max}=325, 502, 590^\circ C$ ; HRMS (ESI): 650,10 g/mol obliczone dla  $C_{20}H_{11}ClN_3O_3ReS_2Na [M+Na]^+$ , zarejestrowane 649,93 g/mol.

**29:** Wydajność: 70%; IR (KBr,  $cm^{-1}$ ): 2020(vs), 1908(vs) i 1896(vs)  $\nu(C\equiv O)$ ; 1601(m)  $\nu(C=N)$  i  $\nu(C=C)$ ;  $^1H$  NMR (400 MHz, aceton- $d_6$ ):  $\delta/ppm = 8,76$  (d,  $J = 2,9$  Hz, 1H,  $H^{A1}$ ), 8,34 (d,  $J = 3,3$  Hz, 1H,  $H^{C1}$ ), 8,23 (d,  $J = 3,3$  Hz, 1H,  $H^{A2}$ ), 8,14 – 8,11 (m, 3H,  $H^{D2+B2}$ ), 8,06 (d,  $J = 3,2$  Hz, 1H,  $H^{C2}$ ), 8,01 (s, 1H,  $H^{B4}$ ), 7,16 (d,  $J = 8,9$  Hz, 2H,  $H^{D3}$ ), 3,91 (s, 3H,  $H^{D5}$ );  $^{13}C$  NMR (100 MHz, aceton- $d_6$ ):  $\delta/ppm = 196,98, 194,67, 189,75$  (3CO), 170,09, 164,60, 162,52, 155,45, 152,94, 151,39, 144,85, 143,60, 129,46, 126,64, 125,53, 124,86, 123,97, 121,29, 114,93, 55,11; DSC (I skan)  $T_m=125, 143^\circ C$ ; (II skan)  $T_m=263^\circ C$  z rozkładem;  $C_{21}H_{13}N_3O_4ClS_2Re$  (657,13 g/mol): obliczone C – 38,38%, H – 1,99%, N – 6,39%, zarejestrowane C – 38,77%, H – 2,36%, N – 6,15%.

**30.**  $CHCl_3$ : Wydajność: 60%; IR (KBr,  $cm^{-1}$ ): 2032(vs), 1924(s) i 1894(vs)  $\nu(C\equiv O)$ ; 1607(m), 1580(m)  $\nu(C=N)$  i  $\nu(C=C)$ ;  $^1H$  NMR (400 MHz, aceton- $d_6$ ):  $\delta/ppm = 8,68$  (d,  $J = 2,7$  Hz, 1H,  $H^{A1}$ ), 8,41 – 8,37 (m, 2H,  $H^{B2+C1}$ ), 8,25 (d,  $J = 3,3$  Hz, 1H,  $H^{A2}$ ), 8,13 (d,  $J = 3,2$  Hz, 1H,  $H^{C2}$ ), 8,10 – 8,01 (m, 3H,  $H^{B4+D6+D9}$ ), 7,79 (d,  $J = 8,0$  Hz, 1H,  $H^{D2}$ ), 7,67 – 7,60 (m, 2H,  $H^{D7+D8}$ ), 7,18 (d,  $J = 8,1$  Hz, 1H,  $H^{D3}$ ), 4,14 (s, 3H,  $H^{D11}$ ); widmo  $^{13}C$  NMR nie zostało zarejestrowane ze względu na zbyt małą rozpuszczalność kompleksu; DSC (I skan)  $T_g=173^\circ C$ ,  $T_c=243^\circ C$ ,  $T_m=302^\circ C$  z rozkładem;  $C_{26}H_{16}N_3O_4Cl_4S_2Re$  (826,56 g/mol): obliczone C – 37,78%, H – 1,95%, N – 5,08%, zarejestrowane C – 37,39%, H – 1,99%, N – 4,78%.

**31.** H<sub>2</sub>O: Wydajność: 65%; IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 2018(vs), 1902(s) i 1890(vs)  $\nu$ (C≡O); 1629(w), 1605(m)  $\nu$ (C=N) i  $\nu$ (C=C); <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, acetone-d<sub>6</sub>):  $\delta$ /ppm = 8,96 (d, J = 2,8 Hz, 1H, H<sup>A1</sup>), 8,72 (s, 1H, H<sup>B2</sup>), 8,40 – 8,37 (m, 2H, H<sup>D10+D8</sup>), 8,27 (d, J = 3,3 Hz, 1H, H<sup>C1</sup>), 8,20 (dd, J = 8,6, 2,0 Hz, 1H, H<sup>D3</sup>), 8,16 (d, J = 3,2 Hz, 1H, H<sup>A2</sup>), 8,10 (d, J = 3,2 Hz, 1H, H<sup>C2</sup>), 8,07 – 8,01 (m, 2H, H<sup>B4+D2</sup>), 7,43 (s, 1H, H<sup>D5</sup>), 7,28 (dd, J = 9,0, 2,5 Hz, 1H, H<sup>D7</sup>), 3,99 (s, 3H, H<sup>D11</sup>); widmo <sup>13</sup>C NMR nie zostało zarejestrowane ze względu na zbyt małą rozpuszczalność kompleksu; DSC (I skan) T<sub>g</sub>=134 °C, T<sub>m</sub>=235 °C z rozkładem; C<sub>25</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>ClS<sub>2</sub>Re (725,20 g/mol): obliczone C – 41,41%, H – 2,36%, N – 5,79%, zarejestrowane C – 41,29%, H – 2,44%, N – 5,82 %.

**32:** Wydajność: 70%; IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 2019(vs), 1914(vs) i 1880(vs)  $\nu$ (C≡O); 1584(m)  $\nu$ (C=N) i  $\nu$ (C=C); <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, acetone-d<sub>6</sub>):  $\delta$ /ppm = 8,68 (d, J = 1,9 Hz, 1H), 8,33 (d, J = 3,3 Hz, 1H), 8,22 (d, J = 3,3 Hz, 1H), 8,13 (dd, J = 5,1, 2,6 Hz, 2H), 8,07 (s, 1H), 8,04 (d, J = 2,7 Hz, 2H), 6,92 (d, J = 9,0 Hz, 2H), 3,12 (s, 6H); widmo <sup>13</sup>C NMR nie zostało zarejestrowane ze względu na zbyt małą rozpuszczalność kompleksu; DSC: (I skan) T<sub>m</sub>=306°C, (II skan) T<sub>g</sub>=154°C; HRMS (ESI): 670,9972 g/mol obliczone dla C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ClRe [M+H]<sup>+</sup>, zarejestrowane 671,0010 g/mol.

**33:** Wydajność: 80%; IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 2019(vs), 1912(s) i 1886(vs)  $\nu$ (C≡O); 1589(s), 1534(m)  $\nu$ (C=N) i  $\nu$ (C=C); <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, acetone-d<sub>6</sub>):  $\delta$ /ppm = 8,67 (s, 1H), 8,33 (d, J = 3,3 Hz, 1H), 8,21 (d, J = 3,3 Hz, 1H), 8,12 (s, 2H), 8,06 (s, 1H), 8,04 (d, J = 2,7 Hz, 2H), 6,75 (d, J = 8,8 Hz, 2H), 3,43 (t, J = 6,5 Hz, 4H), 2,10 (s, 4H); widmo <sup>13</sup>C NMR nie zostało zarejestrowane ze względu na zbyt małą rozpuszczalność kompleksu; DSC T<sub>m</sub>=316 °C, T<sub>g</sub>=205 °C; TGA T<sub>5</sub>=350°C, T<sub>10</sub>=375°C, T<sub>max</sub>=383°C; HRMS (ESI): 719,18 g/mol obliczone dla C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>ClN<sub>4</sub>O<sub>3</sub>S<sub>2</sub>ReNa [M+Na]<sup>+</sup>, zarejestrowane 719,0 g/mol.

**34:** Wydajność: 65%; IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 2022(vs), 1918(s) i 1893(vs)  $\nu$ (C≡O); 1592(m)  $\nu$ (C=N) i  $\nu$ (C=C); <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, acetone-d<sub>6</sub>):  $\delta$ /ppm = 8,71 (d, J = 2,0 Hz, 1H), 8,34 (d, J = 3,3 Hz, 1H), 8,22 (d, J = 3,4 Hz, 1H), 8,16 (d, J = 2,0 Hz, 1H), 8,13 (d, J = 3,2 Hz, 1H), 8,06 (d, J = 2,1 Hz, 1H), 8,05 (d, J = 3,2 Hz, 1H), 8,04 (s, 1H), 7,12 (d, J = 9,1 Hz, 2H), 3,44 (t, J = 4,4 Hz, 4H), 1,69 (t, J = 4,9 Hz, 6H); widmo <sup>13</sup>C NMR nie zostało zarejestrowane ze względu na zbyt małą rozpuszczalność kompleksu; DSC: (I skan) T<sub>m</sub>=269, 307°C, (II skan) T<sub>g</sub>=208°C; HRMS (ESI): 711,0285 g/mol obliczone dla C<sub>25</sub>H<sub>21</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ClRe [M+H]<sup>+</sup>, zarejestrowane 711,0302 g/mol.

**35:** Wydajność: 75%; IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 2019(vs), 1940(s) i 1876(vs)  $\nu$ (C≡O); 1594(m)  $\nu$ (C=N) i  $\nu$ (C=C); <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, acetone-d<sub>6</sub>):  $\delta$ /ppm = 10,36 (s, 1H), 9,24 (s, 1H), 9,12

(s, 2H), 8,97 (d,  $J = 2,4$  Hz, 1H), 8,91 (s, 2H), 8,33 (s, 1H), 8,21 (d,  $J = 8,4$  Hz, 2H), 7,14 (d,  $J = 8,4$  Hz, 2H), 3,81 – 3,74 (m, 4H); widmo  $^{13}\text{C}$  NMR nie zostało zarejestrowane ze względu na zbyt małą rozpuszczalność kompleksu; DSC: (I skan)  $T_m=332^\circ\text{C}$ , (II skan)  $T_g=134^\circ\text{C}$ ; HRMS (ESI): 713,0077 g/mol obliczone dla  $\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{N}_4\text{S}_2\text{O}_4\text{ClRe}$   $[\text{M}+\text{H}]^+$ , zarejestrowane 713,0093 g/mol.

**36:** Wydajność: 65%; IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2021(vs), 1925(vs) i 1884(vs)  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ ; 1582(m)  $\nu(\text{C}=\text{N})$  i  $\nu(\text{C}=\text{C})$ ;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz, aceton- $\text{d}_6$ ):  $\delta/\text{ppm} = 8,75$  (d,  $J = 1,8$  Hz, 1H), 8,35 (d,  $J = 3,3$  Hz, 1H), 8,23 (d,  $J = 3,3$  Hz, 1H), 8,19 (d,  $J = 1,8$  Hz, 1H), 8,13 (d,  $J = 3,2$  Hz, 1H), 8,07 – 8,04 (m, 3H), 7,45 – 7,39 (m, 4H), 7,25 – 7,19 (m, 6H), 7,12 (d,  $J = 8,9$  Hz, 2H), 2,79 (d,  $J = 0,6$  Hz, 3H); widmo  $^{13}\text{C}$  NMR nie zostało zarejestrowane ze względu na zbyt małą rozpuszczalność kompleksu; DSC: (I skan)  $T_m=298, 311^\circ\text{C}$ , (II skan)  $T_g=176^\circ\text{C}$ ,  $T_m=310^\circ\text{C}$ ; HRMS (ESI): 800,0792 g/mol obliczone dla  $\text{C}_{34}\text{H}_{23}\text{N}_5\text{S}_2\text{O}_3\text{Re}$   $[\text{M}-\text{Cl}+\text{MeCN}]^+$ , zarejestrowane 800,0812 g/mol.

**37:** Wydajność: 70%; IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2030(vs), 1932(s) i 1880(vs)  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ ; 1615(s)  $\nu(\text{C}=\text{N})$  i  $\nu(\text{C}=\text{C})$ ;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz, DMSO- $\text{d}_6$ ):  $\delta/\text{ppm} = 10,36$  (s, 1H), 9,35 (s, 1H), 9,16 (s, 1H), 9,14 (d,  $J = 2,1$  Hz, 1H), 8,99 (d,  $J = 3,0$  Hz, 1H), 8,93 (s, 2H), 8,44 (s, 1H), 8,27–8,22 (m, 2H), 7,65 (d,  $J = 3,4$  Hz, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz, DMSO- $\text{d}_6$ ):  $\delta/\text{ppm} = 196,99$ , 195,05, 190,02 (3CO), 159,24, 155,98, 153,96, 151,51, 151,43, 148,39, 147,57, 146,35, 145,78, 144,58, 134,81, 131,77, 129,94, 128,47, 126,00, 122,19; DSC  $T_m=349^\circ\text{C}$ ; HRMS (ESI): 581,53 g/mol obliczone dla  $\text{C}_{22}\text{H}_{13}\text{ClN}_5\text{O}_3\text{Re}$   $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ , zarejestrowane 582,06 g/mol.

**38.**  $\text{CHCl}_3$ : Wydajność: 60%; IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2026(vs), 1936(vs) i 1898(vs)  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ ; 1602(m), 1577(w)  $\nu(\text{C}=\text{N})$  i  $\nu(\text{C}=\text{C})$ ;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz, DMSO- $\text{d}_6$ ):  $\delta/\text{ppm} = 10,35$  (s, 1H,  $\text{H}^{\text{A}3}$ ), 9,28 (s, 1H,  $\text{H}^{\text{B}2}$ ), 9,14 – 9,12 (m, 2H,  $\text{H}^{\text{A}1+\text{A}2}$ ), 8,97 (s, 1H,  $\text{H}^{\text{B}4}$ ), 8,92 – 8,89 (m, 2H,  $\text{H}^{\text{C}1+\text{C}2}$ ), 8,38 (s, 1H,  $\text{H}^{\text{C}3}$ ), 8,27 (d,  $J = 8,1$  Hz, 2H,  $\text{H}^{\text{D}2}$ ), 7,18 (d,  $J = 8,2$  Hz, 2H,  $\text{H}^{\text{D}3}$ ), 3,89 (s, 3H,  $\text{H}^{\text{D}5}$ );  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz, DMSO- $\text{d}_6$ ):  $\delta/\text{ppm} = 197,00$ , 195,06, 190,07 (3CO), 162,47, 159,08, 155,76, 154,06, 151,53, 150,98, 148,28, 147,47, 146,29, 146,21, 145,74, 144,55, 130,16, 126,74, 124,91, 121,19, 115,37, 56,04. DSC (I skan)  $T_m=204^\circ\text{C}$ ; (II skan)  $T_g=67^\circ\text{C}$ ,  $T_c=119,151,184^\circ\text{C}$  i  $T_m=202^\circ\text{C}$ ;  $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_5\text{O}_4\text{Cl}_4\text{Re}$  (766,44 g/mol): obliczone C – 37,61; H – 2,10; N – 9,14 %, zarejestrowane C – 37,29; H – 2,36; N – 9,05 %.

**39.** MeCN: Wydajność: 65%; IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2023(vs), 1915(s) i 1896(vs)  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ ; 1609(s) i 1576  $\nu(\text{C}=\text{N})$  i  $\nu(\text{C}=\text{C})$ ;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz, DMSO- $\text{d}_6$ ):  $\delta/\text{ppm} = 10,21$  (s, 1H,  $\text{H}^{\text{A}3}$ ), 9,26 (d,  $J = 1,4$  Hz, 1H,  $\text{H}^{\text{A}1}$ ), 9,19 (s, 1H,  $\text{H}^{\text{B}2}$ ), 9,16 – 9,15 (m, 1H,  $\text{H}^{\text{A}2}$ ), 8,98 (d,  $J = 3,0$  Hz, 1H,  $\text{H}^{\text{C}1}$ ), 8,91 (s, 2H,  $\text{H}^{\text{C}2+\text{B}4}$ ), 8,35 – 8,32 (m, 1H,  $\text{H}^{\text{D}9}$ ), 8,19 (d,  $J = 1,4$  Hz, 1H,  $\text{H}^{\text{C}3}$ ), 8,06 –

8,03 (m, 1H, H<sup>D6</sup>), 7,82 (d, J = 8,0 Hz, 1H, H<sup>D2</sup>), 7,68 – 7,63 (m, 2H, H<sup>D7+D8</sup>), 7,22 (d, J = 8,2 Hz, 1H, H<sup>D3</sup>), 4,09 (s, 3H, H<sup>D11</sup>); widmo <sup>13</sup>C NMR nie zostało zarejestrowane ze względu na zbyt małą rozpuszczalność kompleksu; DSC (I skan) T<sub>m</sub>=309 °C z rozkładem; C<sub>29</sub>H<sub>20</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>ClRe (738,17 g/mol): obliczone C – 47,19%, H – 2,73%, N – 11,38%, zarejestrowane C – 46,79%, H – 2,95%, N – 11,22%.

**40.** MeCN: Wydajność: 65%; IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 2025(vs), 1929(vs) i 1888(vs) ν(C≡O); 1629(m), 1605(s) ν(C=N) i ν(C=C); <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sup>6</sup>): δ/ppm = 10,41 (s, 1H, H<sup>A3</sup>), 9,46 (d, J = 1,6 Hz, 1H, H<sup>A1</sup>), 9,18 (s, 1H, H<sup>B2</sup>), 9,16 – 9,15 (m, 1H, H<sup>A2</sup>), 9,00 (d, J = 3,1 Hz, 1H, H<sup>C1</sup>), 8,94 (s, 2H, H<sup>C2+B4</sup>), 8,87 (s, 1H, H<sup>D10</sup>), 8,56 (d, J = 1,7 Hz, 1H, H<sup>C3</sup>), 8,35 (dd, J = 8,8, 1,8 Hz, 1H, H<sup>D8</sup>), 8,07 (d, J = 8,7 Hz, 1H, H<sup>D2</sup>), 8,01 (d, J = 9,0 Hz, 1H, H<sup>D3</sup>), 7,47 (s, 1H, H<sup>D5</sup>), 7,31 (dd, J = 8,9, 2,5 Hz, 1H, H<sup>D7</sup>), 3,94 (s, 3H, H<sup>D11</sup>); widmo <sup>13</sup>C NMR nie zostało zarejestrowane ze względu na zbyt małą rozpuszczalność kompleksu; DSC (I skan) T<sub>m</sub>=251, 311 °C z rozkładem; C<sub>29</sub>H<sub>20</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>ClRe (738,17 g/mol): obliczone C – 47,19%, H – 2,73%, N – 11,38%, zarejestrowane C – 47,05%, H – 2,95%, N – 11,30%.

**41:** Wydajność: 75%; IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 2021(vs), 1923(vs) i 1885(vs) ν(C≡O); 1595(m), ν(C=N) i ν(C=C); <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sup>6</sup>): δ/ppm = 10,35 (s, 1H), 9,19 (s, 1H), 9,11 (s, 2H), 8,96 (d, J = 2,8 Hz, 1H), 8,90 (s, 2H), 8,27 (s, 1H), 8,18 (d, J = 8,7 Hz, 2H), 6,88 (d, J = 8,8 Hz, 2H), 3,07 (s, 6H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, DMSO-d<sup>6</sup>): δ/ppm = 197,16, 195,19, 190,34 (3CO), 158,72, 155,39, 154,28, 152,81, 151,74, 151,09, 148,05, 147,37, 146,20, 146,07, 145,70, 144,49, 129,55, 123,16, 120,42, 119,71, 112,49; DSC: (I skan) T<sub>g</sub>=149 °C, T<sub>m</sub>=340°C z rozkładem; HRMS (ESI): 625,0993 g/mol obliczone dla C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>N<sub>6</sub>O<sub>3</sub>Re [M–Cl]<sup>+</sup>, zarejestrowane 625,1003 g/mol.

**42:** Wydajność: 70%; IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 2023(vs), 1932(s) i 1890(vs) ν(C≡O); 1594(s), 1535(m) ν(C=N) i ν(C=C); <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sup>6</sup>): δ/ppm = 10,34 (s, 1H), 9,17 (d, J = 1,8 Hz, 1H), 9,11 (d, J = 1,2 Hz, 2H), 8,96 (d, J = 3,0 Hz, 1H), 8,90 (t, J = 2,2 Hz, 2H), 8,25 (d, J = 1,8 Hz, 1H), 8,18 (d, J = 9,0 Hz, 2H), 6,72 (d, J = 9,0 Hz, 2H), 3,38 (d, J = 6,5 Hz, 4H), 2,01 (t, J = 6,4 Hz, 4H); widmo <sup>13</sup>C NMR nie zostało zarejestrowane ze względu na zbyt małą rozpuszczalność kompleksu; DSC T<sub>m</sub>=314 °C; TGA T<sub>5</sub>=315°C, T<sub>10</sub>=385°C, T<sub>max</sub>=313, 500, 722°C; HRMS (ESI): 709,13 g/mol obliczone dla C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>N<sub>6</sub>O<sub>3</sub>ReCl [M+Na]<sup>+</sup>, zarejestrowane 709,07 g/mol.

**43:** Wydajność: 70%; IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 2025(vs), 1933(s) i 1887(vs) ν(C≡O); 1593(m) ν(C=N) i ν(C=C); <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sup>6</sup>): δ/ppm = 10,35 (s, 1H), 9,21 (d, J = 1,7 Hz, 1H), 9,11 (d, J = 2,4 Hz, 2H), 8,97 (d, J = 3,1 Hz, 1H), 8,91 (s, 2H), 8,29 (d, J = 1,7 Hz, 1H),

8,17 (d, J = 9,0 Hz, 2H), 7,10 (d, J = 9,1 Hz, 2H), 3,44 – 3,40 (m, 4H), 1,63 (s, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta/\text{ppm}$  = 197,14, 195,18, 190,28 (3CO), 158,81, 155,48, 154,25, 153,46, 151,72, 150,96, 148,12, 147,40, 146,24, 146,10, 145,73, 144,50, 129,66, 123,57, 121,98, 120,04, 114,80, 48,36, 25,41, 24,41; DSC: (I skan)  $T_m=319^\circ\text{C}$  z rozkładem; HRMS (ESI): 333,0690 g/mol obliczone dla  $\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{N}_6\text{O}_3\text{Re}$   $[\text{M}-\text{Cl}+\text{H}]^{2+}$ , zarejestrowane 333,0695 g/mol.

**44:** Wydajność: 70%; IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2025(vs), 1932(vs) i 1884(vs)  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ ; 1597(m)  $\nu(\text{C}=\text{N})$  i  $\nu(\text{C}=\text{C})$ ;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta/\text{ppm}$  = 10,36 (s, 1H), 9,24 (s, 1H), 9,12 (s, 2H), 8,97 (d, J = 2,4 Hz, 1H), 8,91 (s, 2H), 8,33 (s, 1H), 8,21 (d, J = 8,4 Hz, 2H), 7,14 (d, J = 8,4 Hz, 2H), 3,81 – 3,74 (m, 4H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta/\text{ppm}$  = 197,11, 195,16, 190,24 (3CO), 158,89, 155,58, 154,18, 153,52, 151,65, 150,89, 148,16, 147,44, 146,13, 146,08, 145,73, 144,51, 129,55, 123,88, 120,30, 114,75, 66,37, 47,41; DSC: (I skan)  $T_m=245^\circ\text{C}$ , (II skan)  $T_g=173^\circ\text{C}$ ; HRMS (ESI): 708,1378 g/mol obliczone dla  $\text{C}_{30}\text{H}_{25}\text{N}_4\text{O}_5\text{Re}$   $[\text{M}-\text{Cl}+\text{MeCN}]^+$ , zarejestrowane 708,1385 g/mol.

**45:** Wydajność: 60%; IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2025(vs), 1931(vs) i 1894(vs)  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ ; 1586(m)  $\nu(\text{C}=\text{N})$  i  $\nu(\text{C}=\text{C})$ ;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta/\text{ppm}$  = 10,31 (s, 1H), 9,24 (s, 1H), 9,13 (s, 2H), 8,97 (d, J = 3,0 Hz, 1H), 8,91 (s, 2H), 8,32 (s, 1H), 8,16 (d, J = 8,8 Hz, 2H), 7,42 (t, J = 7,8 Hz, 4H), 7,19 (dd, J = 12,4, 7,5 Hz, 7H), 7,04 (d, J = 8,7 Hz, 2H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta/\text{ppm}$  = 197,07, 195,13, 190,15 (3CO), 158,99, 155,72, 154,08, 151,57, 150,74, 148,26, 147,44, 146,55, 146,32, 146,22, 145,75, 144,54, 130,37, 129,74, 126,62, 126,05, 125,22, 124,61, 121,05, 120,98; DSC: (I skan)  $T_m=202, 210^\circ\text{C}$ , (II skan)  $T_g=180^\circ\text{C}$ ; HRMS (ESI): 790,1573 g/mol obliczone dla  $\text{C}_{36}\text{H}_{25}\text{N}_7\text{O}_3\text{Re}$   $[\text{M}-\text{Cl}+\text{MeCN}]^+$ , zarejestrowane 790,1593 g/mol.

Cienkie filmy i blendy z PVK, PBD oraz PVK:PBD (50:50 w % masowych) na szklanym substracie zostały przygotowane metodą powlekania obrotowego z zastosowaniem roztworu nanoszonego związku o stężeniu 10 mg/ml w chloroformie. Po otrzymaniu jednorodnego roztworu używano go do powlekania substratu szklanego (parametry powlekania – 1000 rpm, 60 s), następnie hartowano tak otrzymaną warstwę przez 5 minut w temperaturze  $100^\circ\text{C}$ .

Urządzenia OLED zostały wytworzone w dwóch konfiguracjach ITO:PEDOT:PSS/**kompleks renu(I)**/Al oraz ITO:PEDOT:PSS/blenda: **kompleks renu(I)**/Al, a zawartość związku koordynacyjnego w blendzie wynosiła 1, 2, 5, 10 lub 15 % wagowych.

Jako podstawę do wytworzenia urządzeń zastosowano substraty OSILLA z pikselowanymi anodami ITO, oczyszczone detergentem, wodą dejonizowaną, 10% roztworem NaOH, wodą oraz izopropanolem w łaźni ultradźwiękowej. Tak przygotowane substraty zostały pokryte warstwą PEDOT:PSS o grubości 40 nm za pomocą powlekania obrotowego z prędkością 5000 rpm przez 60 s, a następnie hartowane przez 15 min w temperaturze 120 °C. Warstwa aktywna zawierająca związek koordynacyjny  $\text{renu(I)}$  została naniesiona jako roztwór w  $\text{CHCl}_3$ , z zastosowaniem takiej samej metody, co poprzednia warstwa (parametry – 1000 rpm przez 60 s, hartowanie przez 5 min w temperaturze 100°C). Ostatnia warstwa powstała poprzez naniesienie próżniowe glinu.

Grubość warstw aktywnych dla wybranych urządzeń zmierzono za pomocą mikroskopu sił atomowych Topometrix Explorer TMX 2000.

## 5.4 Prezentacja i dyskusja wyników badań własnych

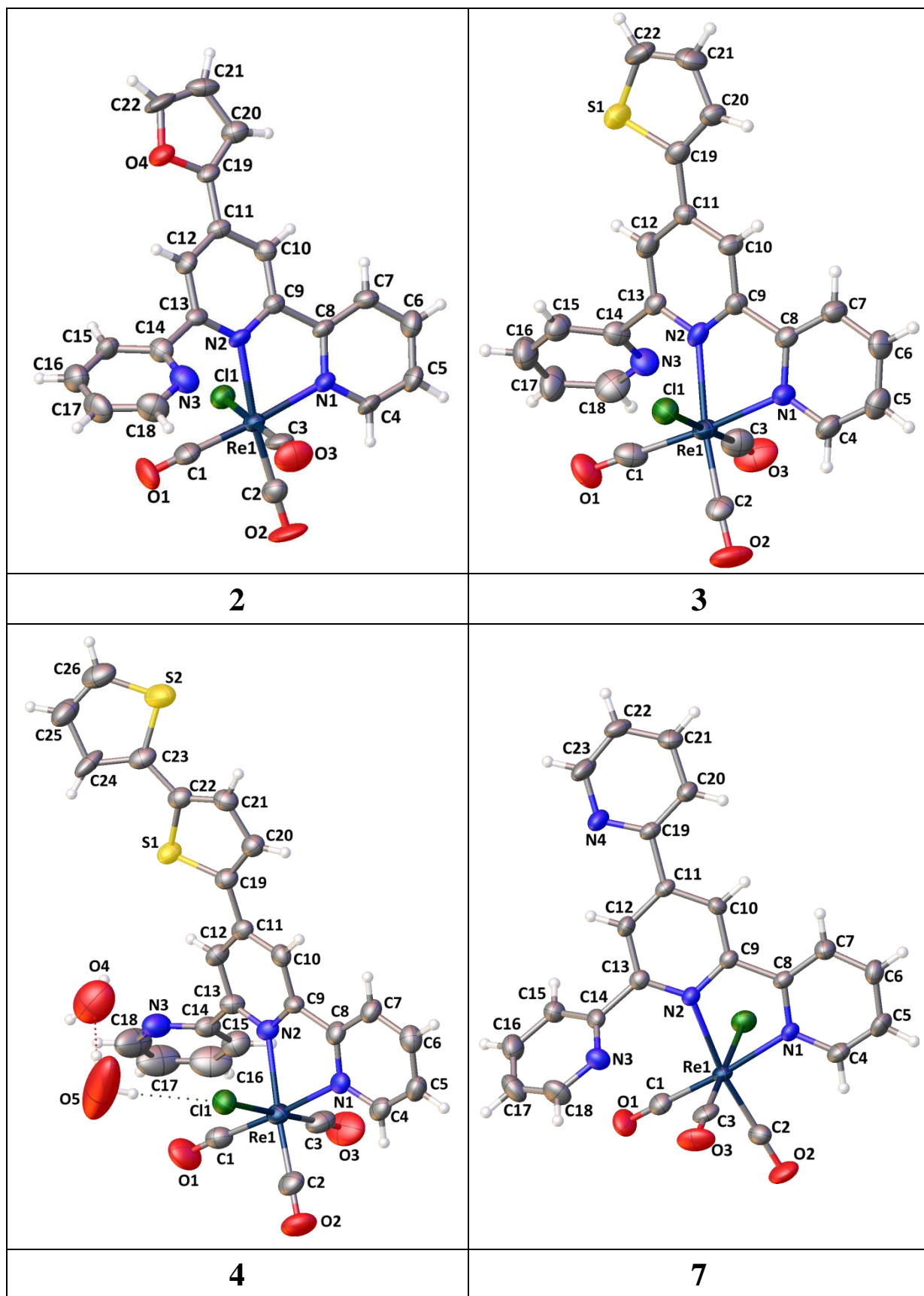
### 5.4.1 Struktura molekularna kompleksów $\text{renu}$ $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\kappa^2\text{-terpy})]$ , $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\kappa^2\text{-dtpy})]$ i $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\kappa^2\text{-dppy})]$

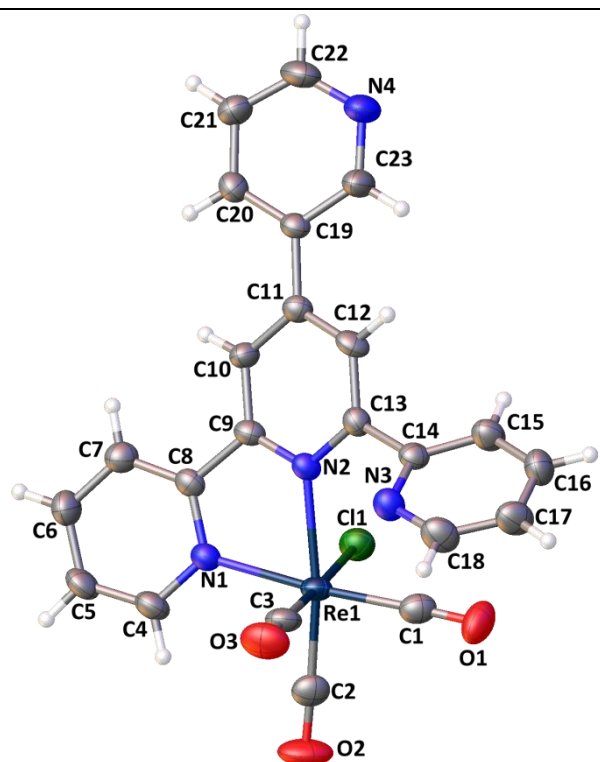
W przypadku związków koordynacyjnych, dla których otrzymane zostały monokryształy, struktura molekularna została jednoznacznie określona za pomocą rentgenowskiej analizy strukturalnej. Pomiary dyfrakcyjne przeprowadzono dla 22 z 45 otrzymanych związków. Ich struktury zostały pokazane na Rysunkach 29-31, a dane krystalograficzne i szczegóły dotyczące rozwiązania struktury otrzymanych związków przedstawiono w Tabelach 4-8.

W związkach koordynacyjnych  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\kappa^2\text{-R-terpy})]$ ,  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\kappa^2\text{-R-dtpy})]$  i  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\kappa^2\text{-R-dppy})]$  otoczenie centralnego atomu  $\text{Re(1)}$  posiada geometrię zaburzonego oktaedru. Grupy karbonylowe występują względem siebie w izomerii facjalnej, a ligandy *R-terpy*, *R-dtpy* i *R-dppy* koordynują do centrum metalicznego w sposób bidentny. Nieskoordynowany boczny pierścień pirydylowy oddziałuje sterycznie z grupą karbonylową  $\text{C(1)-O(1)}$ , co powoduje znaczne zwiększenie kąta  $\text{C(1)-Re(1)-N(2)}$   $[98,79^\circ\text{-}103,36^\circ]$ , w porównaniu z wartością  $90^\circ$  oczekiwaną dla idealnego oktaedru. Analiza danych strukturalnych wskazuje, że jest to największy kąt wśród tych tworzonych przez  $\text{Re(I)}$  i atomy donorowe ligandów będących w pozycjach *cis* względem siebie (aneks Tabela A1). Z kolei wartości kątów  $\text{N(1)-Re-N(2)}$ , w rezultacie tworzenia pięcioczłonowego pierścienia chelatującego przez atom  $\text{renu}$  i dwa atomy azotu liganda *R-terpy*, *R-dtpy* lub *R-dppy*, przyjmują wartości wyraźnie niższe od  $90^\circ$ , z zakresu  $74,03^\circ\text{-}75,02^\circ$ . Kolejną typową cechą

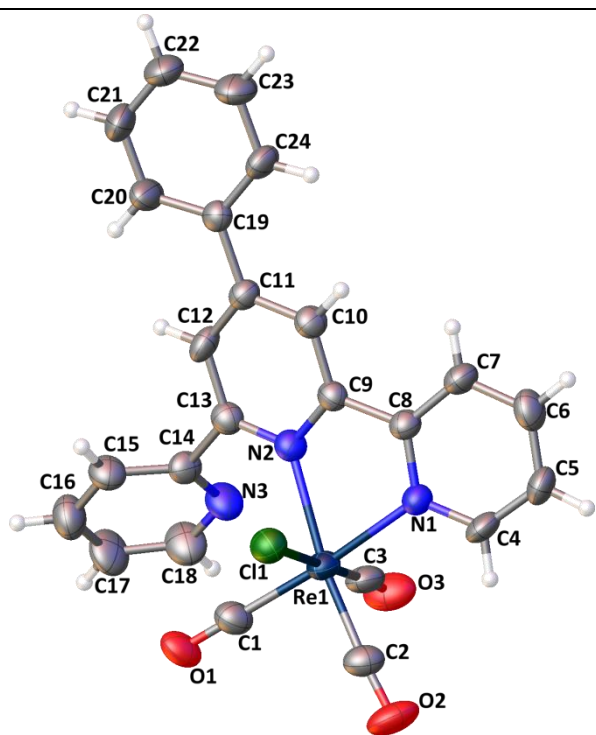


związków  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\kappa^2\text{-}R\text{-}terpy)]$ ,  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\kappa^2\text{-}R\text{-}dtpy)]$  i  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\kappa^2\text{-}R\text{-}dppy)]$  jest wydłużenie wiązania Re–N z centralnym pierścieniem pirydylowym [2,198-2,247 Å] w porównaniu z wiązaniem pomiędzy atomem centralnym metalu i atomem azotu bocznego pierścienia pirydylowego [2,145-2,178 Å]. W kompleksach typu  $[\text{Re}(\text{CO})_2\text{Cl}(\kappa^3\text{-}terpy)]$  zawierających ligand terpirydynowy skoordynowany tridentnie zależność jest odwrotna, to znaczy wiązanie Re–N z centralnym pierścieniem pirydylowym [2,074-2,100 Å] jest krótsze od wiązań renu z bocznymi pierścieniami pirydylowymi [2,117-2,146 Å]<sup>89,124</sup>. W przypadku badanych w niniejszej pracy związków koordynacyjnych długości wiązań Re–C [1,881-1,969 Å] i Re – Cl [2,459-2,500 Å], podobnie zresztą jak i Re–N, dobrze odpowiadają wartościom literaturowym potwierdzonym dla trójkarbonylowych związków renu(I) z ligandami terpirydynowymi<sup>85,90,91,125</sup>. Nie zauważa się także wyraźnych różnic pomiędzy w długościach wiązań i miarach kątów pomiędzy  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\kappa^2\text{-}R\text{-}terpy)]$ ,  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\kappa^2\text{-}R\text{-}dtpy)]$  i  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\kappa^2\text{-}R\text{-}dppy)]$ .

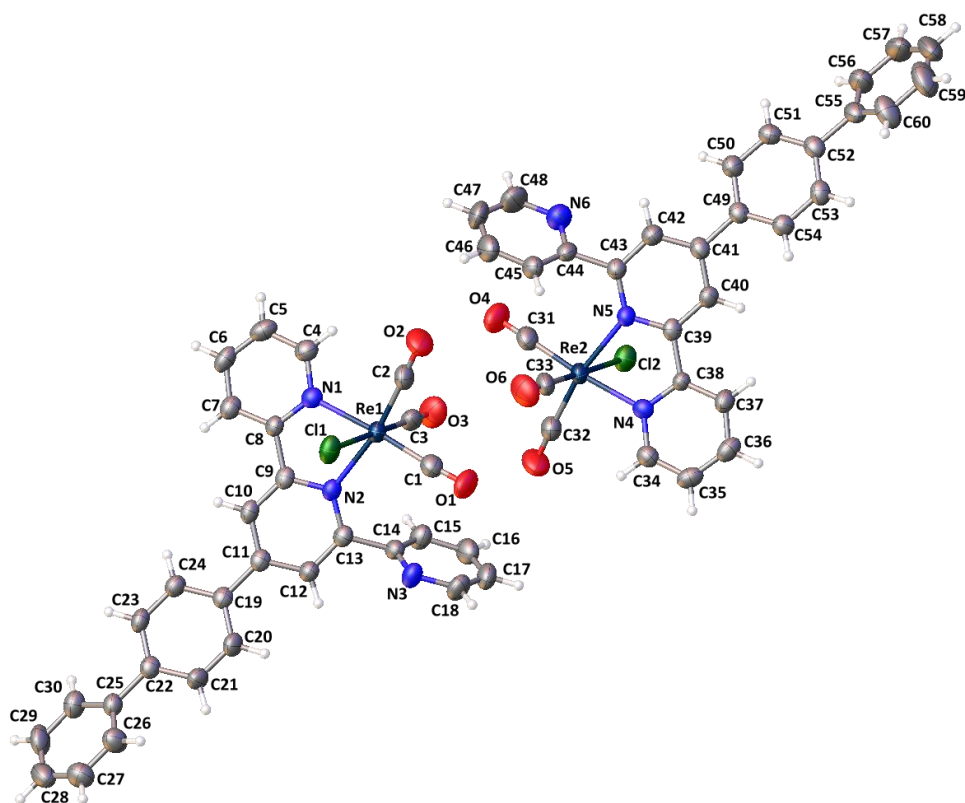




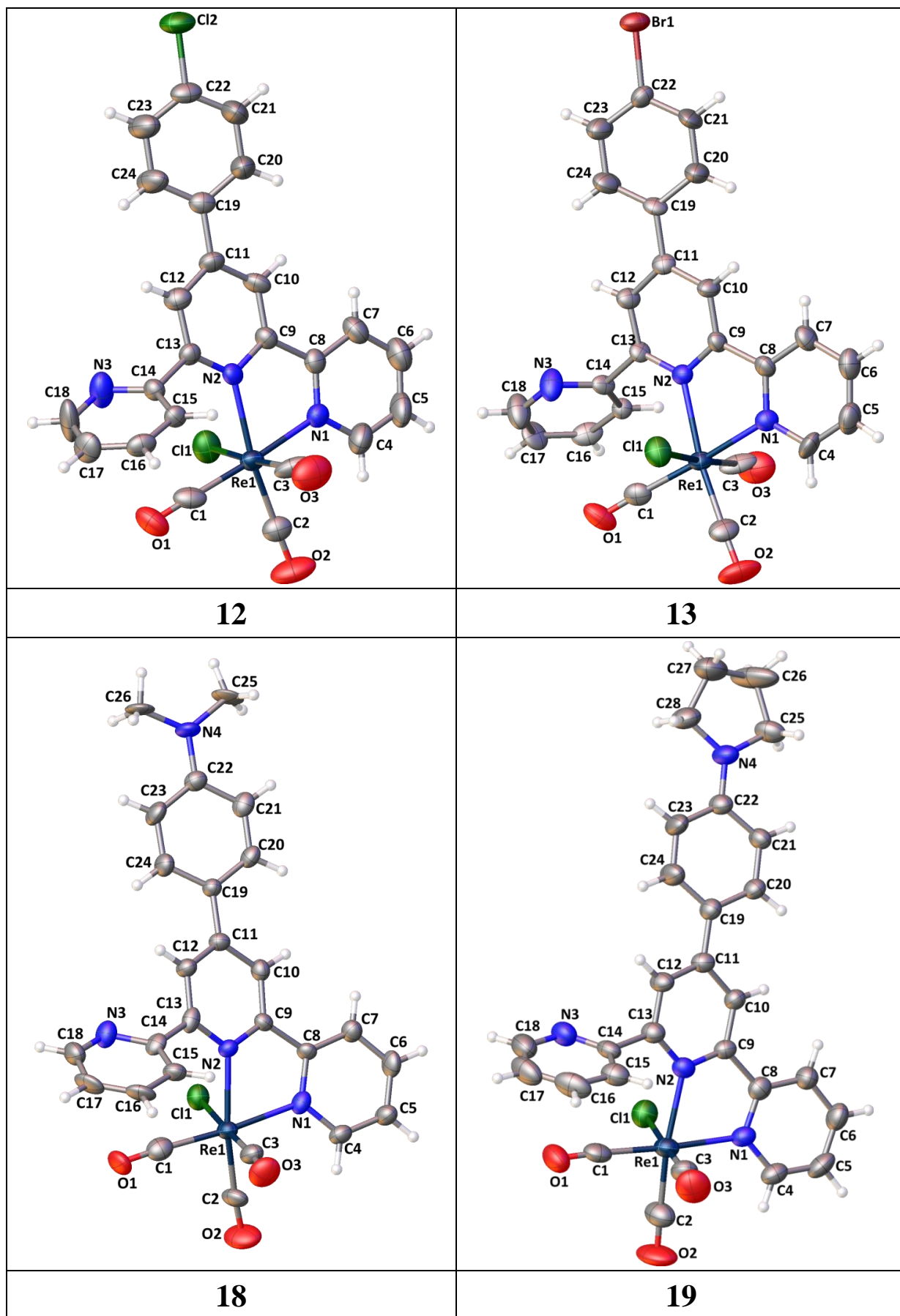
**8**



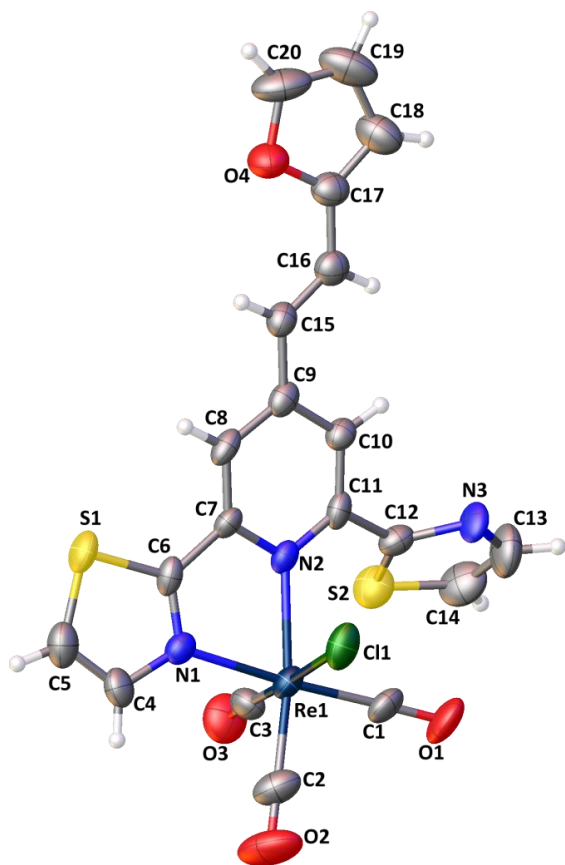
**11**



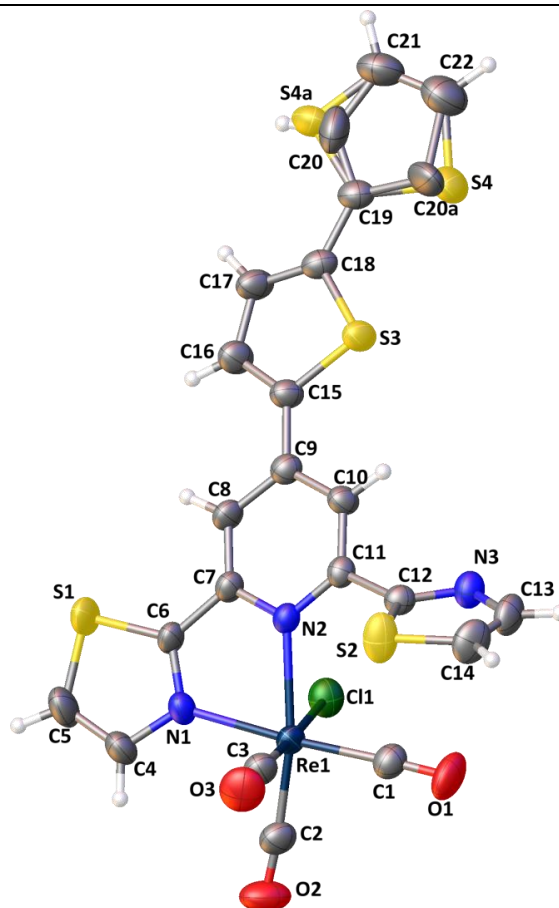
**10**



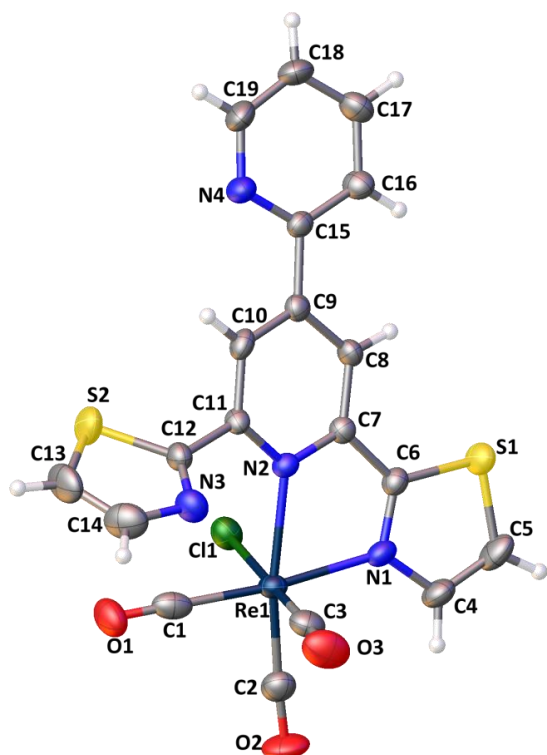
**Rysunek 29.** Struktury molekularne związków koordynacyjnych  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\kappa^2\text{-R-terpy})]$  z numeracją atomów.



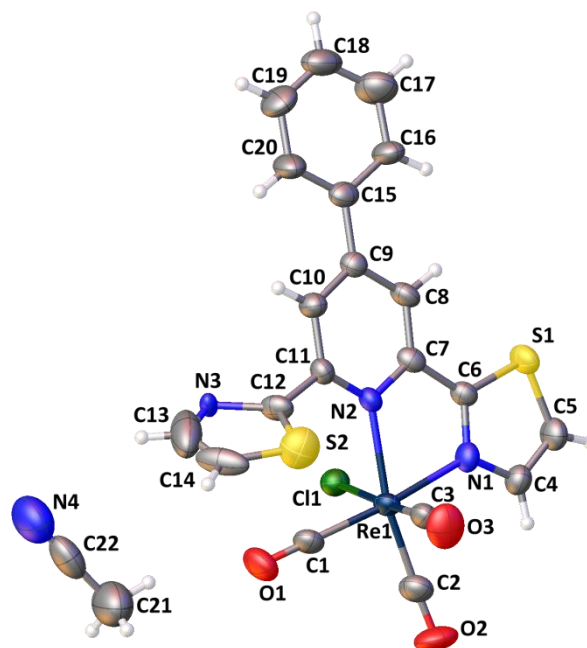
**23**



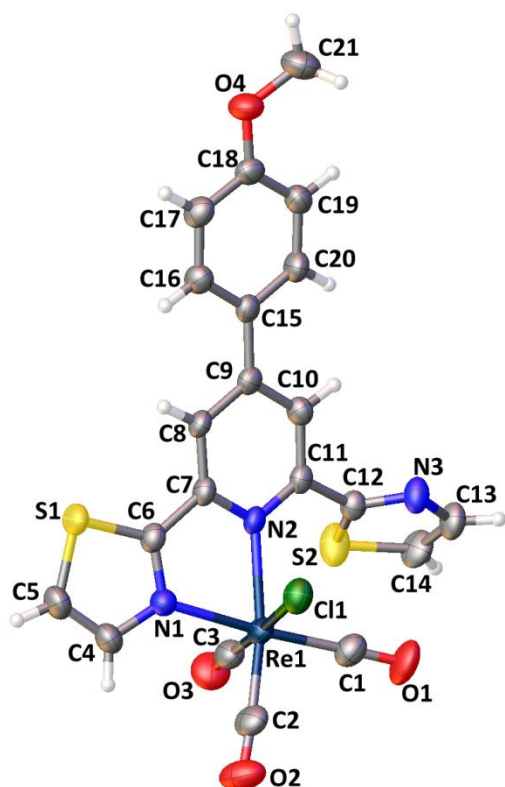
**24**



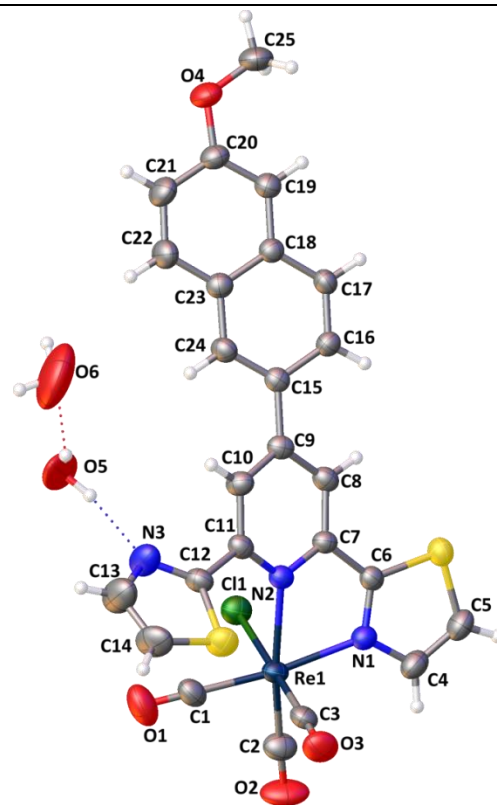
**25**



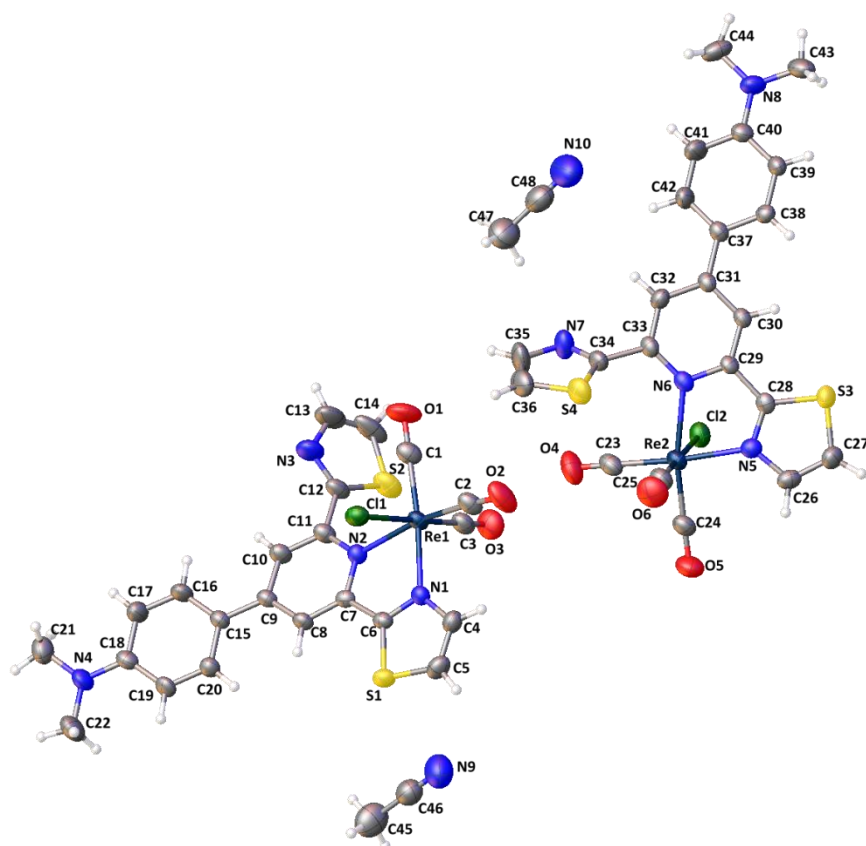
**28**



**29**

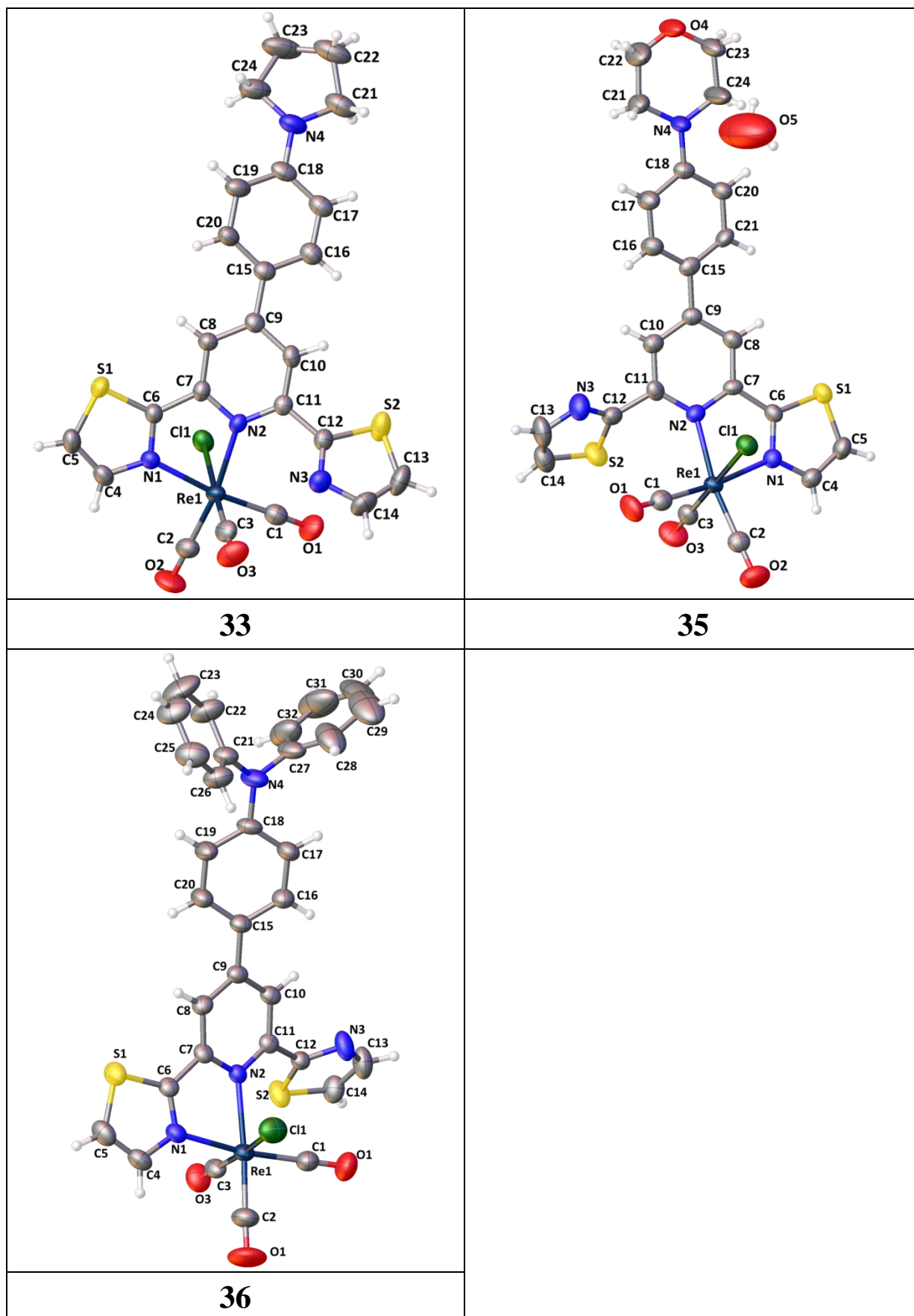


**31**

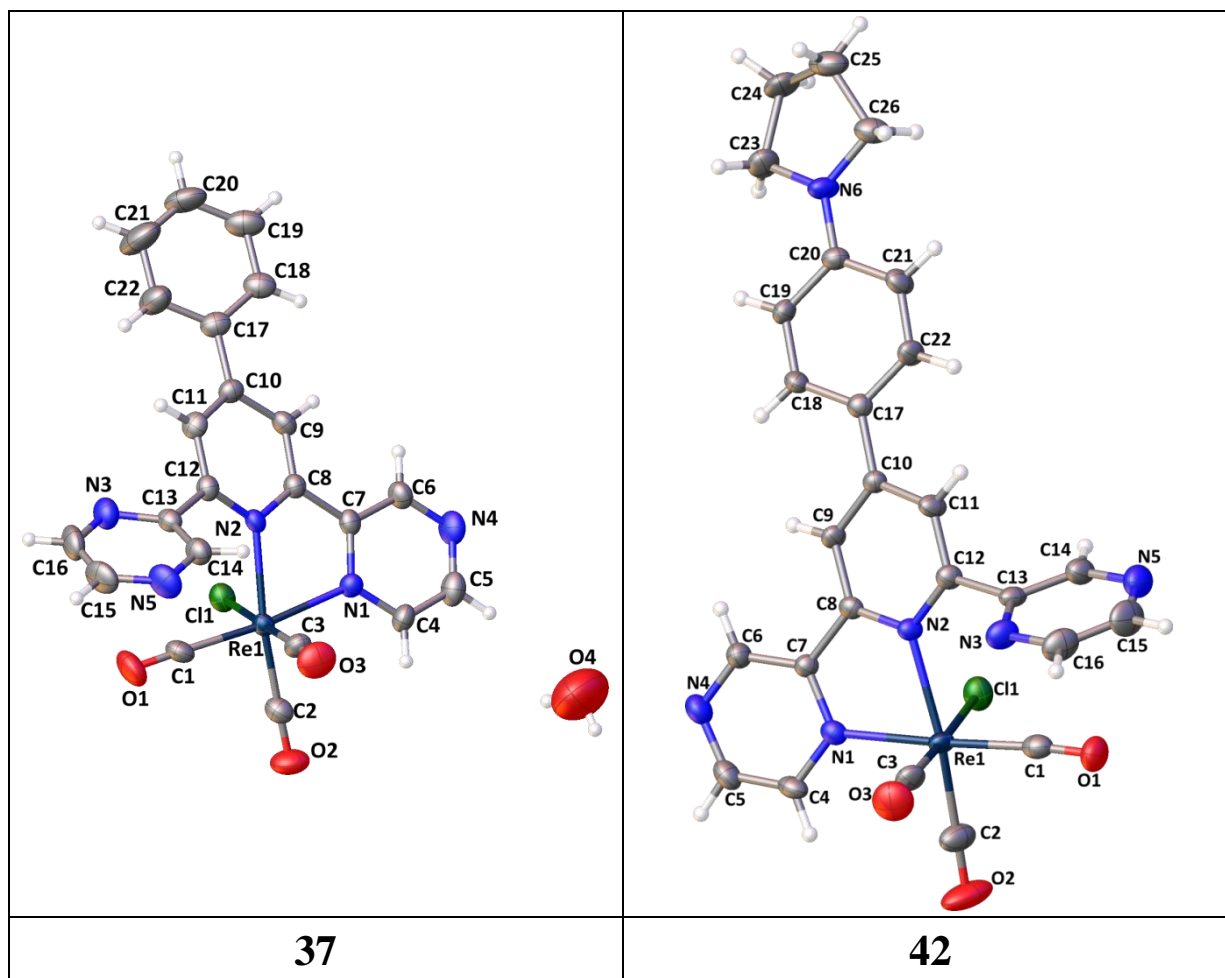


**32**





**Rysunek 30.** Struktury molekularne związków koordynacyjnych  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\kappa^2\text{-R-dtpy})]$  z numeracją atomów.



**Rysunek 31.** Struktury molekularne związków koordynacyjnych  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\kappa^2\text{-R-dppy})]$  z numeracją atomów.



**Tabela 4.** Dane krystalograficzne dla związków koordynacyjnych [Re(CO)<sub>3</sub>Cl( $\kappa^2$ -*R-terpy*)] oznaczonych jako **2**, **3**, **4**, **7**, **8** i **10**.

	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>10</b>
Wzór empiryczny	C <sub>22</sub> H <sub>13</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Re	C <sub>22</sub> H <sub>13</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>3</sub> ReS	C <sub>26</sub> H <sub>19</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>5</sub> ReS <sub>2</sub>	C <sub>23</sub> H <sub>14</sub> ClN <sub>4</sub> O <sub>3</sub> Re	C <sub>23</sub> H <sub>14</sub> ClN <sub>4</sub> O <sub>3</sub> Re	C <sub>30</sub> H <sub>19</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>3</sub> Re
Masa molowa [g/mol]	605,00	621,06	739,24	616,03	616,03	691,13
Temperatura [K]	298,0(2)	298,0(2)	298,0(2)	298,0(2)	298,0(2)	298,0(2)
Długość fali [Å]	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073
Układ krystalograficzny	jednoskośny	jednoskośny	jednoskośny	jednoskośny	jednoskośny	jednoskośny
Grupa przestrzenna	P2 <sub>1</sub> /c	P2 <sub>1</sub> /c	P2 <sub>1</sub> /n	P2 <sub>1</sub> /c	P2 <sub>1</sub> /c	P2 <sub>1</sub> /c
Stałe sieciowe [Å, °]	a = 11,6471(12) b = 11,1797(9) c = 15,9757(13)  β = 103,161(9)	a = 11,4946(6) b = 11,4393(6) c = 16,3187(9)  β = 103,256(5)	a = 15,0564(6) b = 7,5422(3) c = 24,6011(13)  β = 105,250(5)	a = 11,6714(3) b = 11,4148(4) c = 16,0484(5)  β = 103,072(3)	a = 11,6695(4) b = 11,3935(4) c = 16,1194(6)  β = 102,512(6)	a = 14,7833(3) b = 11,8128(3) c = 30,1691(8)  β = 100,552(2)
Objętość [Å <sup>3</sup> ]	2025,6(3)	2088,58(19)	2695,3(2)	2082,67(11)	2092,28(14)	5179,4(2)
Z	4	4	4	4	4	8
Gęstość (obliczona) [Mg/m <sup>3</sup> ]	1,984	1,975	1,822	1,965	1,956	1,773
Współczynnik absorpcji [mm <sup>-1</sup> ]	6,167	6,076	4,805	5,998	5,970	4,833
F(000)	1160	1192	1440	1184	1184	2688
Wymiary kryształu [mm]	0,34 x 0,26 x 0,04	0,10 x 0,10 x 0,03	0,29 x 0,04 x 0,03	0,16 x 0,06 x 0,02	od 3,31 do 25,05	0,15 x 0,09 x 0,06
Zakres kątów dla zmierzonych refleksów [°]	od 3,59 do 25,05	od 3,47 do 25,05	od 3,43 do 25,05	od 3,48 do 25,05	od 3,31 do 25,05	od 3,30 do 25,05
Zakres wskaźników Millera	-13 ≤ h ≤ 11 -11 ≤ k ≤ 13 -18 ≤ l ≤ 19	-13 ≤ h ≤ 13 -13 ≤ k ≤ 13 -19 ≤ l ≤ 19	-17 ≤ h ≤ 17 -8 ≤ k ≤ 8 -26 ≤ l ≤ 29	-13 ≤ h ≤ 13 -11 ≤ k ≤ 13 -19 ≤ l ≤ 15	-12 ≤ h ≤ 13 -10 ≤ k ≤ 13 -19 ≤ l ≤ 16	-17 ≤ h ≤ 17 -12 ≤ k ≤ 14 -35 ≤ l ≤ 32
Zebrane refleksy	11467	10472	14216	9271	8858	30073
Refleksy niezależne	3578 (R <sub>int</sub> = 0,0671)	3700 (R <sub>int</sub> = 0,0443)	4742 (R <sub>int</sub> = 0,050)	3677 (R <sub>int</sub> = 0,0354)	3696 (R <sub>int</sub> = 0,0317)	9158 (R <sub>int</sub> = 0,033)
Kompletność do 2θ=50° [%]	99,7	99,7	99,7	99,8	99,8	99,8
Maksymalna i minimalna transmisja	1,000 i 0,338	1,000 i 0,610	1,000 i 0,554	1,000 i 0,363	1,000 i 0,752	1,000 i 0,630
Dane / parametry uściślone / parametry	3578 / 0 / 280	3700 / 0 / 280	4742 / 0 / 356	3677 / 0 / 289	3696 / 0 / 289	9158 / 0 / 685
Dobroć dopasowania oparta na F <sup>2</sup>	1,047	1,062	1,079	1,017	1,004	1,040
Końcowe wskaźniki [I>2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0,0404 wR <sub>2</sub> = 0,0950	R <sub>1</sub> = 0,0344 wR <sub>2</sub> = 0,0792	R <sub>1</sub> = 0,0411 wR <sub>2</sub> = 0,0892	R <sub>1</sub> = 0,0304 wR <sub>2</sub> = 0,0677	R <sub>1</sub> = 0,0246 wR <sub>2</sub> = 0,0423	R <sub>1</sub> = 0,0266 wR <sub>2</sub> = 0,0512
Wskaźniki R (dla wszystkich indeksów)	R <sub>1</sub> = 0,0556 wR <sub>2</sub> = 0,1048	R <sub>1</sub> = 0,0479 wR <sub>2</sub> = 0,0838	R <sub>1</sub> = 0,0566 wR <sub>2</sub> = 0,0964	R <sub>1</sub> = 0,0404 wR <sub>2</sub> = 0,0723	R <sub>1</sub> = 0,0355 wR <sub>2</sub> = 0,0460	R <sub>1</sub> = 0,0385 wR <sub>2</sub> = 0,0544
Resztowe piki na różnicowej mapie gęstości elektronowej [eÅ <sup>-3</sup> ]	1,695 i -1,597	1,286 i -1,237	1,150 i -0,753	0,859 i -1,033	0,581 i -0,443	0,601 i -0,596
Numer CCDC	1423469	1423470	1423471	1854778	1854779	1471443

**Tabela 5.** Dane krystalograficzne dla związków koordynacyjnych [Re(CO)<sub>3</sub>Cl( $\kappa^2$ -*R-terpy*)] oznaczonych jako **11**, **12**, **13**, **18** i **19**.

	<b>11</b>	<b>12</b>	<b>13</b>	<b>18</b>	<b>19</b>
Wzór empiryczny	C <sub>24</sub> H <sub>15</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>3</sub> Re	C <sub>24</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> Re	C <sub>24</sub> H <sub>14</sub> BrClN <sub>3</sub> O <sub>3</sub> Re	C <sub>26</sub> H <sub>20</sub> ClN <sub>4</sub> O <sub>3</sub> Re	C <sub>28</sub> H <sub>22</sub> ClN <sub>4</sub> O <sub>3</sub> Re
Masa molowa [g/mol]	615,04	649,48	693,94	658,11	684,14
Temperatura [K]	298,0(2)	298,0(2)	298,0(2)	298,0(2)	298,0(2)
Długość fali [Å]	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073
Układ krystalograficzny	jednoskośny	jednoskośny	jednoskośny	trójskośny	trójskośny
Grupa przestrzenna	P2 <sub>1</sub> /c	P2 <sub>1</sub> /c	P2 <sub>1</sub> /c	P-1	P-1
Stałe sieciowe [Å, °]	a = 11,6803(6) b = 11,6233(8) c = 16,0904(9)  β = 102,659(6)	a = 9,4121(6) b = 20,5407(9) c = 11,8912(7)  β = 104,084(6)	a = 9,4203(6) b = 20,6584(8) c = 11,8992(7)  β = 104,218(6)	a = 7,2934(3) b = 11,1958(6) c = 15,1296(6) α = 91,434(4) β = 92,141(3) γ = 107,978(4)	a = 8,2398(4) b = 10,9144(6) c = 15,2505(6) α = 90,424(4) β = 98,366(4) γ = 109,961(5)
Objętość [Å <sup>3</sup> ]	2131,4(2)	2229,8(2)	2244,7(2)	1173,40(9)	1273,00(12)
Z	4	4	4	2	2
Gęstość (obliczona) [Mg/m <sup>3</sup> ]	1,917	1,935	2,053	1,863	1,785
Współczynnik absorpcji [mm <sup>-1</sup> ]	5,859	5,722	7,345	5,329	4,916
F(000)	1184	1248	1320	640	668
Wymiary kryształu [mm]					
Zakres kątów dla zmierzonych refleksów [°]	od 3,31 do 25,05	0,26 x 0,07 x 0,03 od 3,31 do 25,05	0,14 x 0,09 x 0,04 od 3,44 do 25,05	0,16 x 0,15 x 0,04 od 3,66 do 25,05	0,24 x 0,06 x 0,04 od 3,46 do 25,05
Zakres wskaźników Millera	-13 ≤ h ≤ 13 -11 ≤ k ≤ 13 -19 ≤ l ≤ 18	-11 ≤ h ≤ 11 -19 ≤ k ≤ 24 -12 ≤ l ≤ 14	-8 ≤ h ≤ 11 -24 ≤ k ≤ 18 -14 ≤ l ≤ 14	-8 ≤ h ≤ 8 -13 ≤ k ≤ 12 -18 ≤ l ≤ 15	-9 ≤ h ≤ 8 -12 ≤ k ≤ 12 -18 ≤ l ≤ 17
Zebrane refleksy	12079	9767	9568	9547	10473
Refleksy niezależne	3755 (R <sub>int</sub> = 0,0514)	3933 (R <sub>int</sub> = 0,040)	3965 (R <sub>int</sub> = 0,051)	4145 (R <sub>int</sub> = 0,0484)	4497 (R <sub>int</sub> = 0,0417)
Kompletność do 2θ=50° [%]	99,8	99,8	99,7	99,7	99,7
Maksymalna i minimalna transmisja	1,000 i 0,45329	1,000 i 0,455	1,000 i 0,085	1,000 i 0,582	1,000 i 0,324
Dane / parametry uściślane / parametry	3755 / 0 / 289	3933 / 0 / 298	3965 / 0 / 298	4145 / 0 / 318	4497 / 0 / 334
Dobroć dopasowania oparta na F <sup>2</sup>	1,028	1,106	1,085	1,143	0,959
Końcowe wskaźniki [I>2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0,0371 wR <sub>2</sub> = 0,0773	R <sub>1</sub> = 0,0387 wR <sub>2</sub> = 0,0677	R <sub>1</sub> = 0,0451 wR <sub>2</sub> = 0,0971	R <sub>1</sub> = 0,0309 wR <sub>2</sub> = 0,0646	R <sub>1</sub> = 0,0323 wR <sub>2</sub> = 0,0556
Wskaźniki R (dla wszystkich indeksów)	R <sub>1</sub> = 0,0540 wR <sub>2</sub> = 0,0840	R <sub>1</sub> = 0,0540 wR <sub>2</sub> = 0,0716	R <sub>1</sub> = 0,0581 wR <sub>2</sub> = 0,1036	R <sub>1</sub> = 0,0409 wR <sub>2</sub> = 0,0863	R <sub>1</sub> = 0,0420 wR <sub>2</sub> = 0,0579
Resztowe piki na różnicowej mapie gęstości elektronowej [eÅ <sup>-3</sup> ]	1,426 i -0,829	0,769 i -0,671	1,732 i -2,151	1,055 i -0,948	0,860 i -0,561
Numery CCDC	1566389	1471444	1471445	1471446	1566387

**Tabela 6.** Dane krystalograficzne dla związków koordynacyjnych [Re(CO)<sub>3</sub>Cl( $\kappa^2$ -*R-dtpy*)] oznaczonych jako **23**, **24**, **25**, **28** i **29**.

	<b>23</b>	<b>24</b>	<b>25</b>	<b>28</b>	<b>29</b>
Wzór empiryczny	C <sub>20</sub> H <sub>11</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub> Re	C <sub>22</sub> H <sub>11</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S <sub>4</sub> Re	C <sub>19</sub> H <sub>10</sub> ClN <sub>4</sub> O <sub>3</sub> S <sub>2</sub> Re	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub> ClN <sub>4</sub> O <sub>3</sub> S <sub>2</sub> Re	C <sub>21</sub> H <sub>13</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub> Re
Masa molowa [g/mol]	643,09	715,23	628,08	668,14	657,11
Temperatura [K]	298,0(2)	298,0(2)	298,0(2)	298,0(2)	298,0(2)
Długość fali [Å]	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073
Układ krystalograficzny	jednoskośny	jednoskośny	jednoskośny	jednoskośny	jednoskośny
Grupa przestrzenna	P2 <sub>1</sub> /n	I2/a	P2 <sub>1</sub> /c	P2 <sub>1</sub> /c	I2/a
Stałe sieciowe [Å, °]	a = 11,1652(11) b = 15,9975(12) c = 12,8167(12)	a = 16,4100(5) b = 10,5443(4) c = 28,2940(9)	a = 11,2580(4) b = 11,3920(4) c = 15,8305(5)	a = 9,4359(6) b = 22,9949(13) c = 10,9091(6)	a = 16,2794(5) b = 9,4663(3) c = 28,5797(9)
	$\beta$ = 109,094(11)	$\beta$ = 92,541(3)	$\beta$ = 101,048(3)	$\beta$ = 100,849(6)	$\beta$ = 93,058(3)
Objętość [Å <sup>3</sup> ]	2163,3(4)	4891,0(3)	1992,65(12)	2324,7(2)	4398,0(2)
Z	4	8	4	4	8
Gęstość (obliczona) [Mg/m <sup>3</sup> ]	1,975	1,943	2,094	1,909	1,985
Współczynnik absorpcji [mm <sup>-1</sup> ]	5,966	5,450	6,472	5,554	5,872
F(000)	1232	2752	1200	1288	2528
Wymiary kryształu [mm]	0,20 x 0,15 x 0,04	0,11 x 0,06 x 0,03	0,09 x 0,09 x 0,04	od 3,27 do 25,05	0,09 x 0,09 x 0,04
Zakres kątów dla zmierzonych refleksów [°]	od 3,36 do 25,05	od 3,64 do 25,05	od 3,41 do 25,05		od 3,35 do 25,05
Zakres wskaźników Millera	-12 ≤ h ≤ 13 -19 ≤ k ≤ 16 -15 ≤ l ≤ 14	-19 ≤ h ≤ 19 -12 ≤ k ≤ 10 -28 ≤ l ≤ 33	-13 ≤ h ≤ 13 -13 ≤ k ≤ 12 -16 ≤ l ≤ 18	-9 ≤ h ≤ 11 -21 ≤ k ≤ 12 -12 ≤ l ≤ 12	-19 ≤ h ≤ 19 -11 ≤ k ≤ 11 -34 ≤ l ≤ 34
Zebrane refleksy	11778	11272	11078	11261	18071
Refleksy niezależne	3823 (R <sub>int</sub> = 0,0560)	4323 (R <sub>int</sub> = 0,0243)	3522 (R <sub>int</sub> = 0,0339)	4112 (R <sub>int</sub> = 0,0500)	3890 (R <sub>int</sub> = 0,0345)
Kompletność do 2 $\theta$ =50° [%]	99,7	99,7	99,8	98,8	99,7
Maksymalna i minimalna transmisja	1,000 i 0,101	1,000 i 0,476	1,000 i 0,403	1,000 i 0,50934	1,000 i 0,646
Dane / parametry uściślane / parametry	3823/ 0 / 280	4323 / 0 / 339	3522 / 0 / 271	4112/ 0 / 299	3890/ 0 /290
Dobroć dopasowania oparta na F <sup>2</sup>	1,030	1,044	1,194	0,984	1,015
Końcowe wskaźniki [I>2 $\sigma$ (I)]	R <sub>1</sub> = 0,0408 wR <sub>2</sub> = 0,0982	R <sub>1</sub> = 0,0220 wR <sub>2</sub> = 0,0482	R <sub>1</sub> = 0,0268 wR <sub>2</sub> = 0,0704	R <sub>1</sub> = 0,0426 wR <sub>2</sub> = 0,0906	R <sub>1</sub> = 0,0207 wR <sub>2</sub> = 0,0411
Wskaźniki R (dla wszystkich indeksów)	R <sub>1</sub> = 0,0538 wR <sub>2</sub> = 0,1050	R <sub>1</sub> = 0,0278 wR <sub>2</sub> = 0,0506	R <sub>1</sub> = 0,0340 wR <sub>2</sub> = 0,0726	R <sub>1</sub> = 0,0677 wR <sub>2</sub> = 0,0974	R <sub>1</sub> = 0,0336 wR <sub>2</sub> = 0,0443
Resztowe piki na różnicowej mapie gęstości elektronowej [eÅ <sup>-3</sup> ]	1,444 i -1,604	0,360 i -0,699	0,759 i -0,590	1,671 i -1,174	0,331 i -0,424
Numery CCDC	1552303	1552302	1552300	1566389	1852826

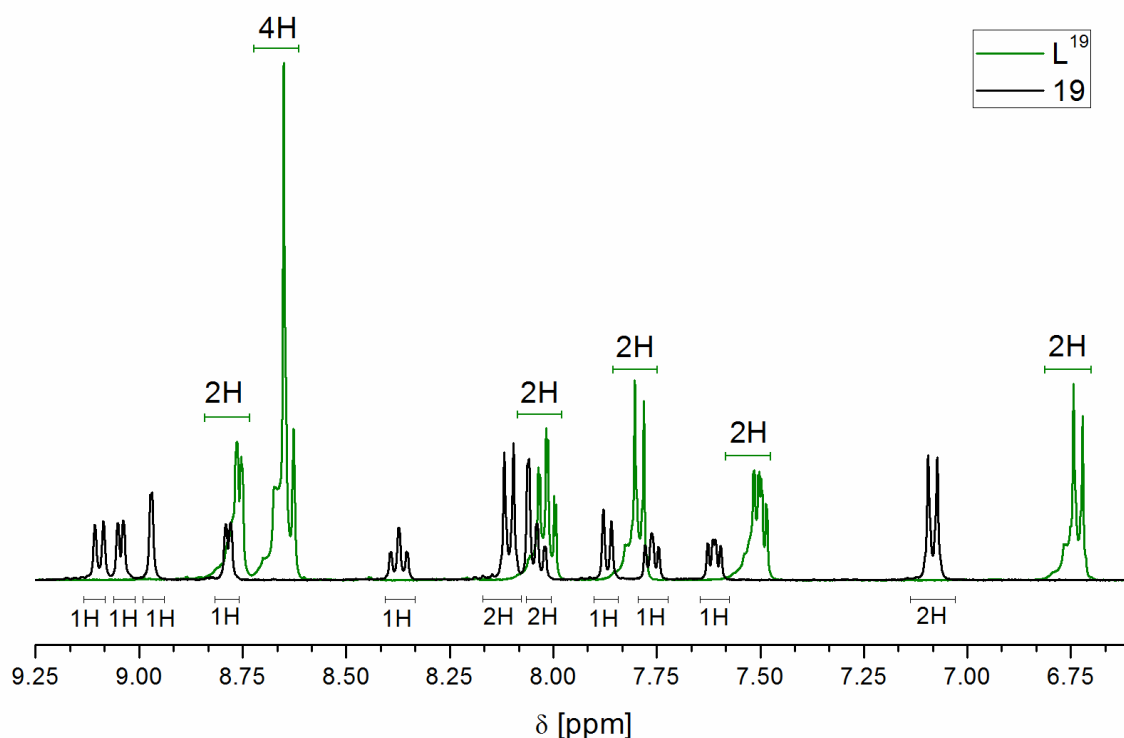
**Tabela 7.** Dane krystalograficzne dla związków koordynacyjnych [Re(CO)<sub>3</sub>Cl( $\kappa^2$ -*R-dtpy*)] oznaczonych jako **31**, **32**, **33**, **35** i **36**.

	<b>31</b>	<b>32</b>	<b>33</b>	<b>35</b>	<b>36</b>
Wzór empiryczny	C <sub>25</sub> H <sub>17</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>5</sub> S <sub>2</sub> Re	C <sub>24</sub> H <sub>19</sub> ClN <sub>5</sub> O <sub>3</sub> S <sub>2</sub> Re	C <sub>24</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>4</sub> O <sub>3</sub> S <sub>2</sub> Re	C <sub>24</sub> H <sub>20</sub> ClN <sub>4</sub> O <sub>5</sub> S <sub>2</sub> Re	C <sub>32</sub> H <sub>20</sub> ClN <sub>4</sub> O <sub>3</sub> S <sub>2</sub> Re
Masa molowa [g/mol]	725,18	711,21	696,19	730,21	794,29
Temperatura [K]	298,0(2)	295,0(2)	298,0(2)	295,0(2)	295,0(2)
Długość fali [Å]	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073
Układ krystalograficzny	jednoskośny	jednoskośny	trójskośny	jednoskośny	jednoskośny
Grupa przestrzenna	C2/c	P2 <sub>1</sub> /c	P-1	P2 <sub>1</sub> /c	P2 <sub>1</sub> /c
Stałe sieciowe [Å, °]	a = 24,2942(9) b = 7,7088(2) c = 30,2389(9)  β = 109,741(3)	a = 7,1785(2) b = 24,7216(7) c = 29,2345(8)  β = 93,405(3)	a = 7,7926(3) b = 10,6883(4) c = 15,1797(4) α = 93,048(3) β = 91,649(3) γ = 102,798(3)	a = 7,5397(3) b = 22,3249(8) c = 15,2121(5)  β = 102,523(3)	a = 13,3627(5) b = 11,4307(4) c = 19,8352(6)  β = 91,449(3)
Objętość [Å <sup>3</sup> ]	5330,3(3)	5178,9(3)	1230,09(7)	2499,63(16)	3028,76(18)
Z	8	8	2	4	4
Gęstość (obliczona) [Mg/m <sup>3</sup> ]	1,807	1,824	1,880	1,940	1,742
Współczynnik absorpcji [mm <sup>-1</sup> ]	4,857	4,993	5,252	5,180	4,279
F(000)	2816	2768	676	1424	1552
Wymiary kryształu [mm]	0,25 x 0,06 x 0,05	0,18 x 0,10 x 0,07	0,16 x 0,12 x 0,04	0,22 x 0,15 x 0,08	0,24 x 0,16 x 0,04
Zakres kątów dla zmierzonych refleksów [°]	od 3,33 do 25,05	od 3,34 do 25,05	od 3,42 do 25,04	od 3,32 do 25,05	od 3,53 do 25,05
Zakres wskaźników Millera	-26 ≤ h ≤ 28 -9 ≤ k ≤ 9 -36 ≤ l ≤ 36	-8 ≤ h ≤ 8 -29 ≤ k ≤ 29 -34 ≤ l ≤ 30	-9 ≤ h ≤ 9 -12 ≤ k ≤ 12 -18 ≤ l ≤ 18	-8 ≤ h ≤ 8 -26 ≤ k ≤ 23 -18 ≤ l ≤ 18	-15 ≤ h ≤ 15 -13 ≤ k ≤ 13 -23 ≤ l ≤ 20
Zebrane refleksy	25473	28830	18473	14608	13652
Refleksy niezależne	4708 (R <sub>int</sub> = 0,0281)	9153 (R <sub>int</sub> = 0,0351)	4344 (R <sub>int</sub> = 0,0530)	4405 (R <sub>int</sub> = 0,0321)	5357 (R <sub>int</sub> = 0,0336)
Kompletność do 2θ=50° [%]	99,8	99,7	99,7	99,8	99,8
Maksymalna i minimalna transmisja	1,000 i 0,479	1,000 i 0,626	1,000 i 0,393	1,000 i 0,626	1,000 i 0,378
Dane / parametry uściślane / parametry	4708 / 0 / 344	9153 / 0 / 655	4344 / 0 / 316	4405 / 0 / 337	5357 / 0 / 388
Dobroć dopasowania oparta na F <sup>2</sup>	1,144	1,240	1,038	1,220	1,022
Końcowe wskaźniki [I>2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0,0247 wR <sub>2</sub> = 0,0603	R <sub>1</sub> = 0,0380 wR <sub>2</sub> = 0,0788	R <sub>1</sub> = 0,0293 wR <sub>2</sub> = 0,0678	R <sub>1</sub> = 0,0379 wR <sub>2</sub> = 0,0774	R <sub>1</sub> = 0,0307 wR <sub>2</sub> = 0,0664
Wskaźniki R (dla wszystkich indeksów)	R <sub>1</sub> = 0,0274 wR <sub>2</sub> = 0,0613	R <sub>1</sub> = 0,0494 wR <sub>2</sub> = 0,0879	R <sub>1</sub> = 0,0353 wR <sub>2</sub> = 0,0700	R <sub>1</sub> = 0,0538 wR <sub>2</sub> = 0,0810	R <sub>1</sub> = 0,0414 wR <sub>2</sub> = 0,0711
Resztowe piki na różnicowej mapie gęstości elektronowej [eÅ <sup>-3</sup> ]	0,967 i -0,405	1,157 i -1,043	1,308 i -0,488	1,419 i -0,606	1,209 i -0,778
Numery CCDC	1852827	1907245	1566388	1907246	1907247

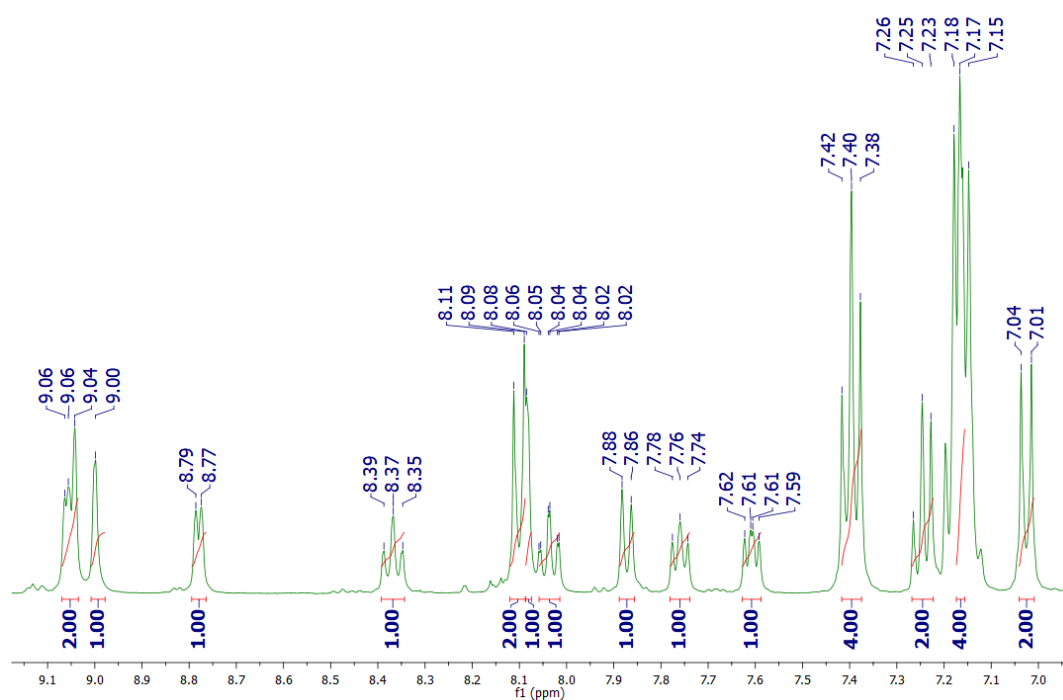
**Tabela 8.** Dane krystalograficzne dla związków koordynacyjnych [Re(CO)<sub>3</sub>Cl( $\kappa^2$ -*R-dppy*)] oznaczonych jako **37** i **42**.

	<b>37</b>	<b>42</b>
Wzór empiryczny	C <sub>22</sub> H <sub>15</sub> ClN <sub>5</sub> O <sub>4</sub> Re	C <sub>26</sub> H <sub>20</sub> ClN <sub>6</sub> O <sub>3</sub> Re
Masa molowa [g/mol]	635,04	686,13
Temperatura [K]	298,0(2)	298,0(2)
Długość fali [Å]	0,71073	0,71073
Układ krystalograficzny	jednoskośny	trójskośny
Grupa przestrzenna	P2 <sub>1</sub> /n	P-1
Stałe sieciowe [Å, °]	a = 15,0421(5) b = 6,8779(3) c = 20,9483(7)  β = 92,719(3)	a = 8,4019(4) b = 10,7118(5) c = 15,4112(7) α = 97,764(4) β = 102,061(4) γ = 111,353(5)
Objętość [Å <sup>3</sup> ]	2164,83(14)	1228,85(11)
Z	4	2
Gęstość (obliczona) [Mg/m <sup>3</sup> ]	1,948	1,854
Współczynnik absorpcji [mm <sup>-1</sup> ]	5,778	5,095
F(000)	1224	668
Wymiary kryształu [mm]	0,27 x 0,21 x 0,08	
Zakres kątów dla zmierzonych refleksów [°]	od 3,38 do 25,05	od 3,37 do 25,05
Zakres wskaźników Millera	-17 ≤ h ≤ 16 -8 ≤ k ≤ 6 -24 ≤ l ≤ 24	-10 ≤ h ≤ 10 -12 ≤ k ≤ 12 -18 ≤ l ≤ 18
Zebrane refleksy	10691	19539
Refleksy niezależne	3823 (R <sub>int</sub> = 0,0384)	4325 (R <sub>int</sub> = 0,0583)
Kompletność do 2θ=50° [%]	99,7	99,7
Maksymalna i minimalna transmisja	1,000 i 0,47471	1,000 i 0,31133
Dane / parametry uściślane / parametry	3823 / 0 / 301	4325 / 0 / 334
Dobroć dopasowania oparta na F <sup>2</sup>	1,075	1,045
Końcowe wskaźniki [I>2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0,0321 wR <sub>2</sub> = 0,0731	R <sub>1</sub> = 0,0287 wR <sub>2</sub> = 0,0625
Wskaźniki R (dla wszystkich indeksów)	R <sub>1</sub> = 0,0386 wR <sub>2</sub> = 0,0758	R <sub>1</sub> = 0,0333 wR <sub>2</sub> = 0,0645
Resztowe piki na różnicowej mapie gęstości elektronowej [eÅ <sup>-3</sup> ]	2,024 i -0,776	0,923 i -1,481
Numery CCDC	1566389	1566390

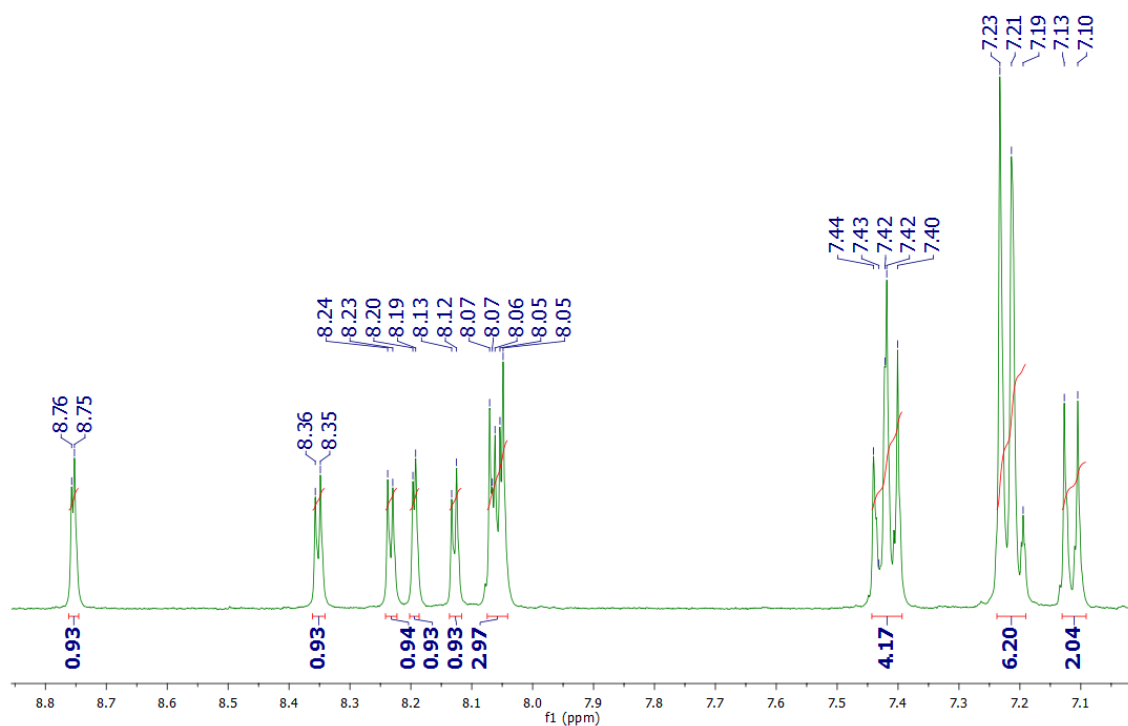
W przypadku pozostałych kompleksów, tych dla których nie przeprowadzono badań rentgenostrukturalnych, bidentny sposób koordynacji liganda triiminowego i geometrię facjalną ligandów karbonylowych potwierdzono w oparciu o spektroskopię NMR i IR. W rezultacie bidentnej koordynacji ligandów *R-terpy*, *R-dtpy* lub *R-dppy*, atomy wodoru pierścieni bocznych stają się nierównocenne i dają w widmach  $^1\text{H}$  NMR oddzielne sygnały, w przeciwieństwie do wolnych ligandów (Rysunek 32). Przykładowe widma  $^1\text{H}$  NMR dla związków  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\kappa^2\text{-R-terpy})]$ ,  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\kappa^2\text{-R-dtpy})]$  i  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\kappa^2\text{-R-dppy})]$  przedstawiono na Rysunkach 33-35.



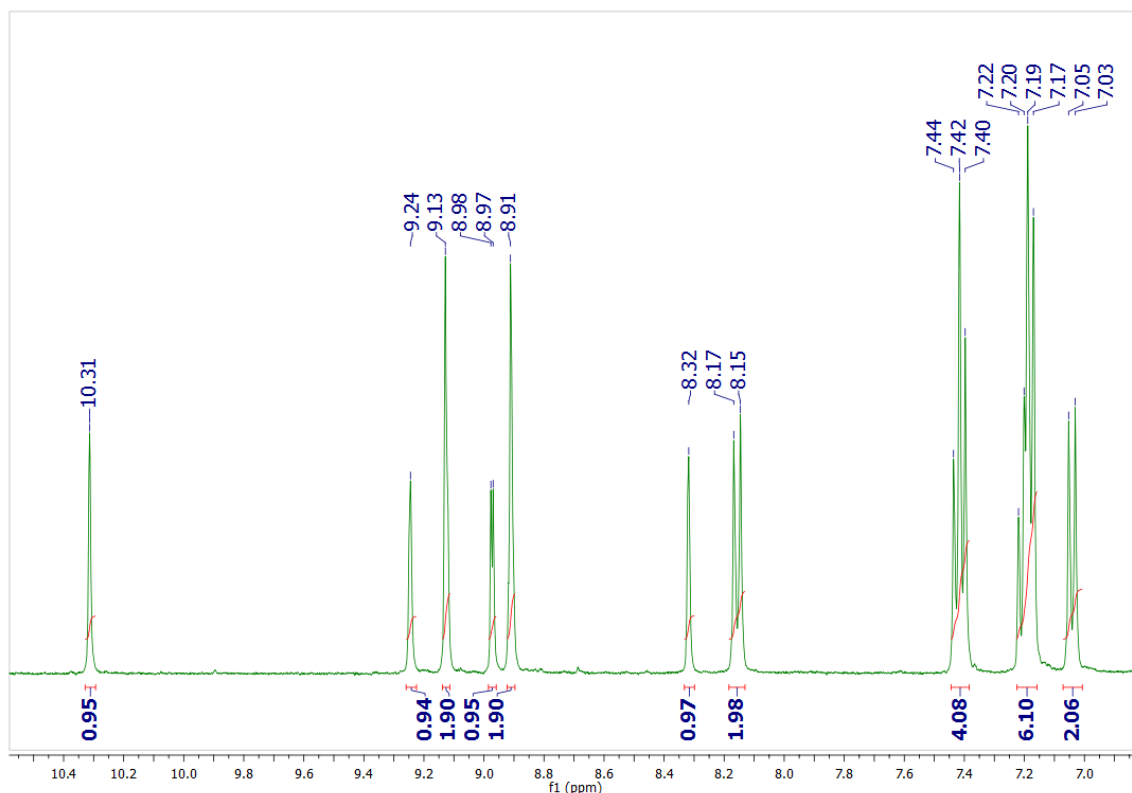
**Rysunek 32.** Porównanie aromatycznej części widma  $^1\text{H}$  NMR dla kompleksu  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4'\text{-(4-(N-pirolidyl)-fenylo)-terpy})]$  (**19**) oraz odpowiadającemu wolnemu ligandowi 4'-(4-(N-pirolidyl)-fenylo)-terpy.



**Rysunek 33.** Widmo  $^1\text{H}$  NMR związku koordynacyjnego  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4'-(4-(\text{difenyloamino})\text{-fenylo})\text{-terpy})]$  (**22**).



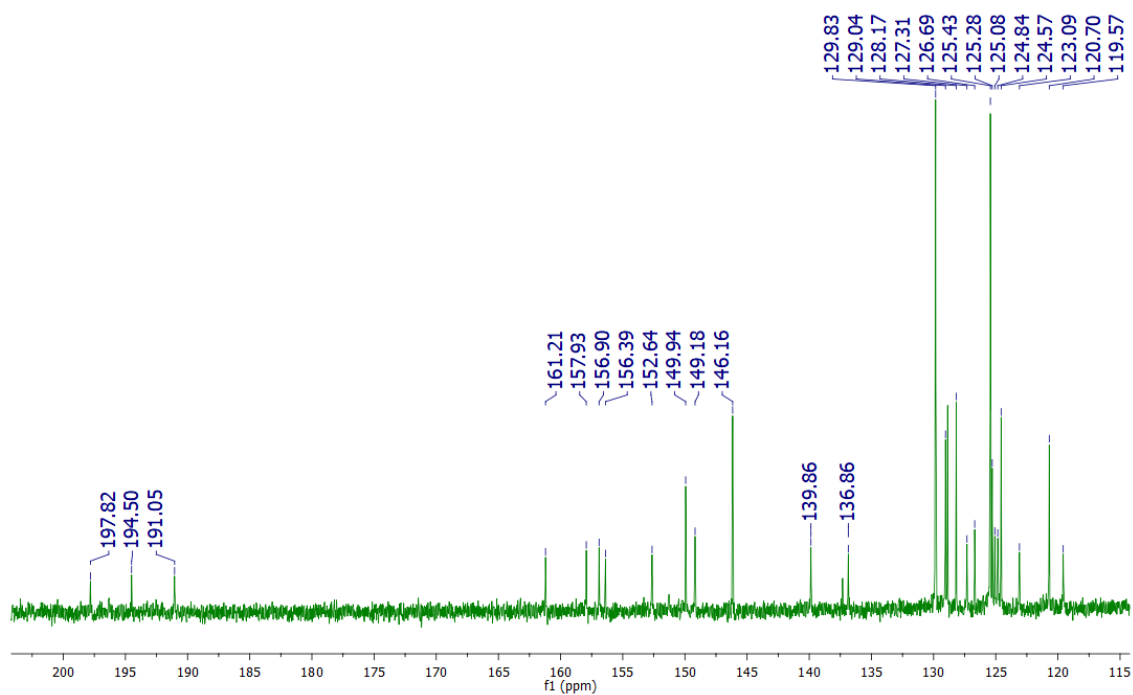
**Rysunek 34.** Widmo  $^1\text{H}$  NMR związku koordynacyjnego  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4-(4-(\text{difenyloamino})\text{-fenylo})\text{-dtpy})]$  (**36**).



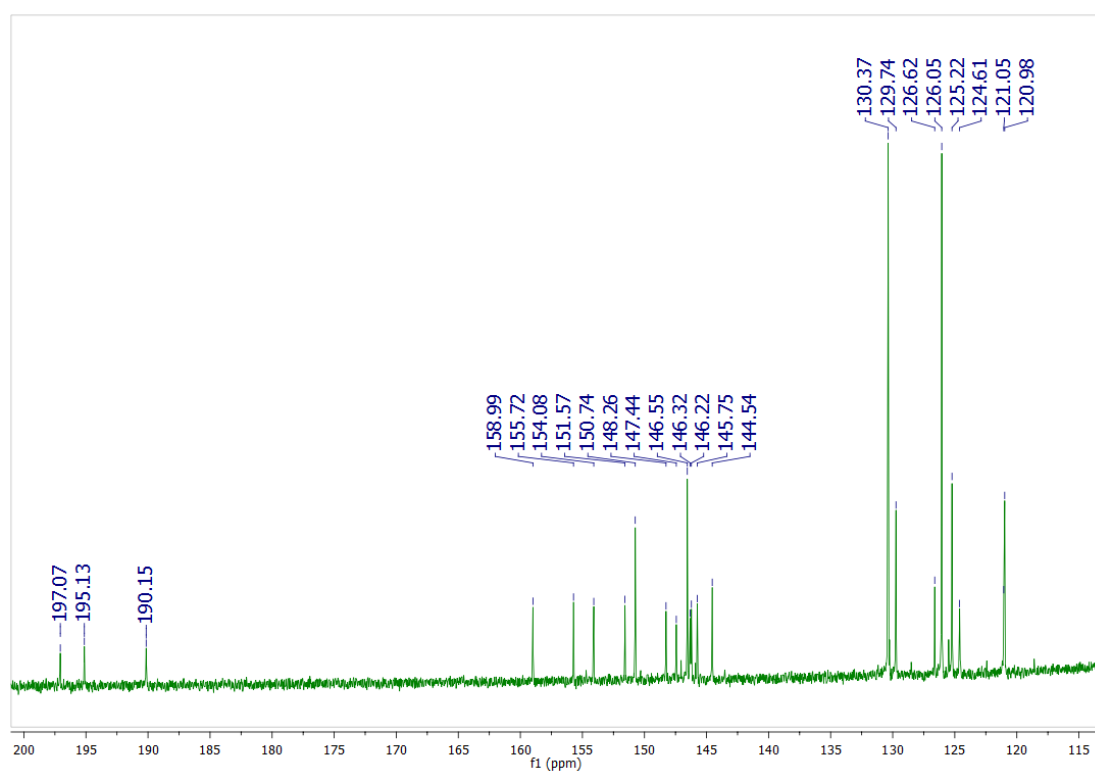
**Rysunek 35.** Widmo  $^1\text{H}$  NMR związku koordynacyjnego  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4-(4-(\text{diphenylamino})\text{-fenylo})\text{-dppy})]$  (45).

Bidentny sposób koordynacji liganda triiminowego oznacza występowanie w otrzymanych związkach ugrupowania  $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3]^+$ , a jego obecność potwierdzają widma  $^{13}\text{C}$  NMR, na których pojawiają się trzy charakterystyczne piki w zakresie 199-190 ppm, przyporządkowane atomom węgla ligandów karbonylowych. W przypadku tridentnego sposobu koordynacji rozszczepienie pików na widmach  $^1\text{H}$  NMR nie występuje, natomiast na widmach  $^{13}\text{C}$  NMR można zarejestrować tylko dwa piki karbonylowych atomów węgla pochodzących od ugrupowania  $[\text{Re}(\text{CO})_2]^+$ . Przykładowe widma  $^{13}\text{C}$  NMR trójkarbonylowych związków koordynacyjnych renu(I) zostały przedstawione na Rysunkach 36-37.



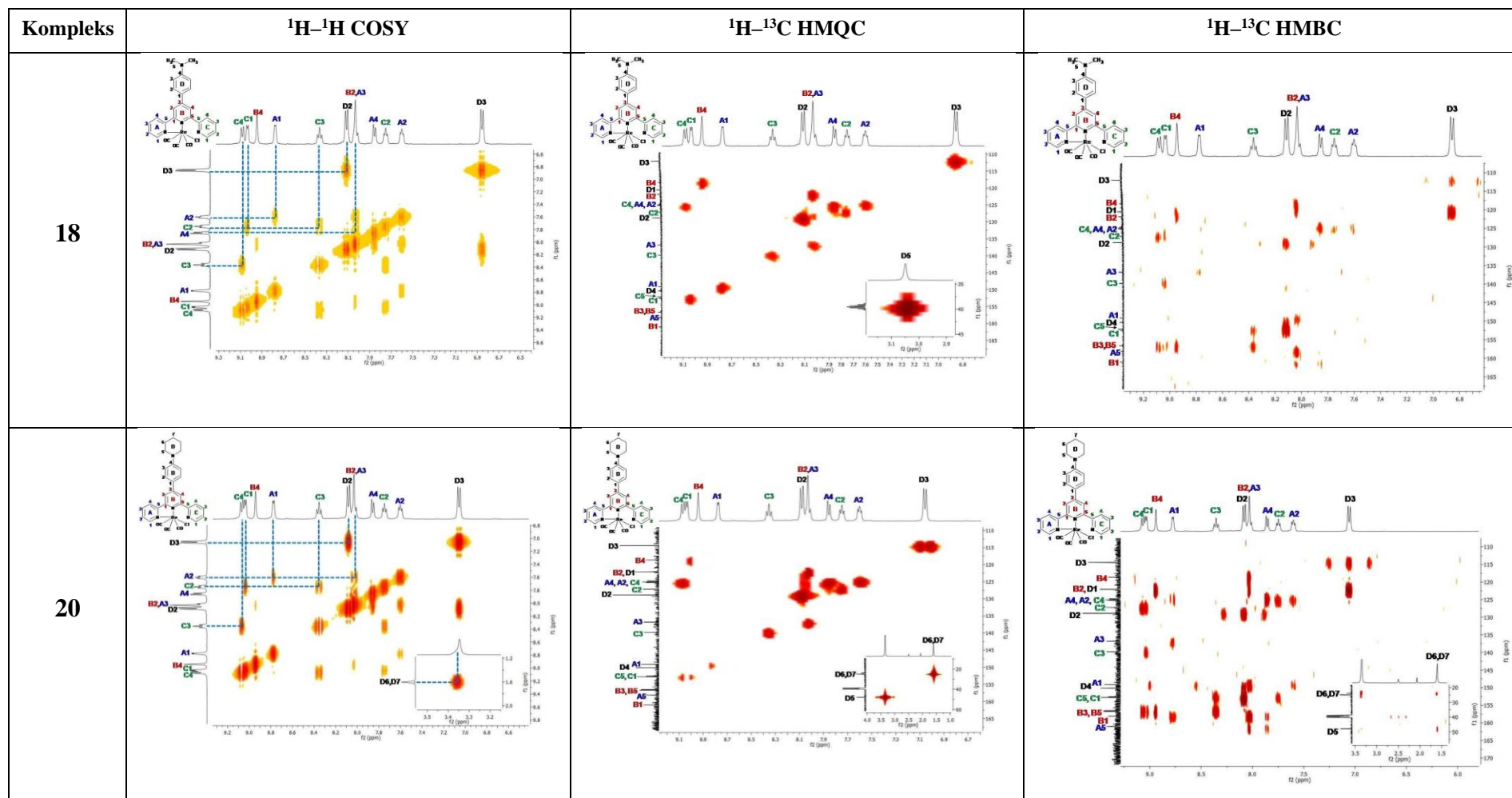


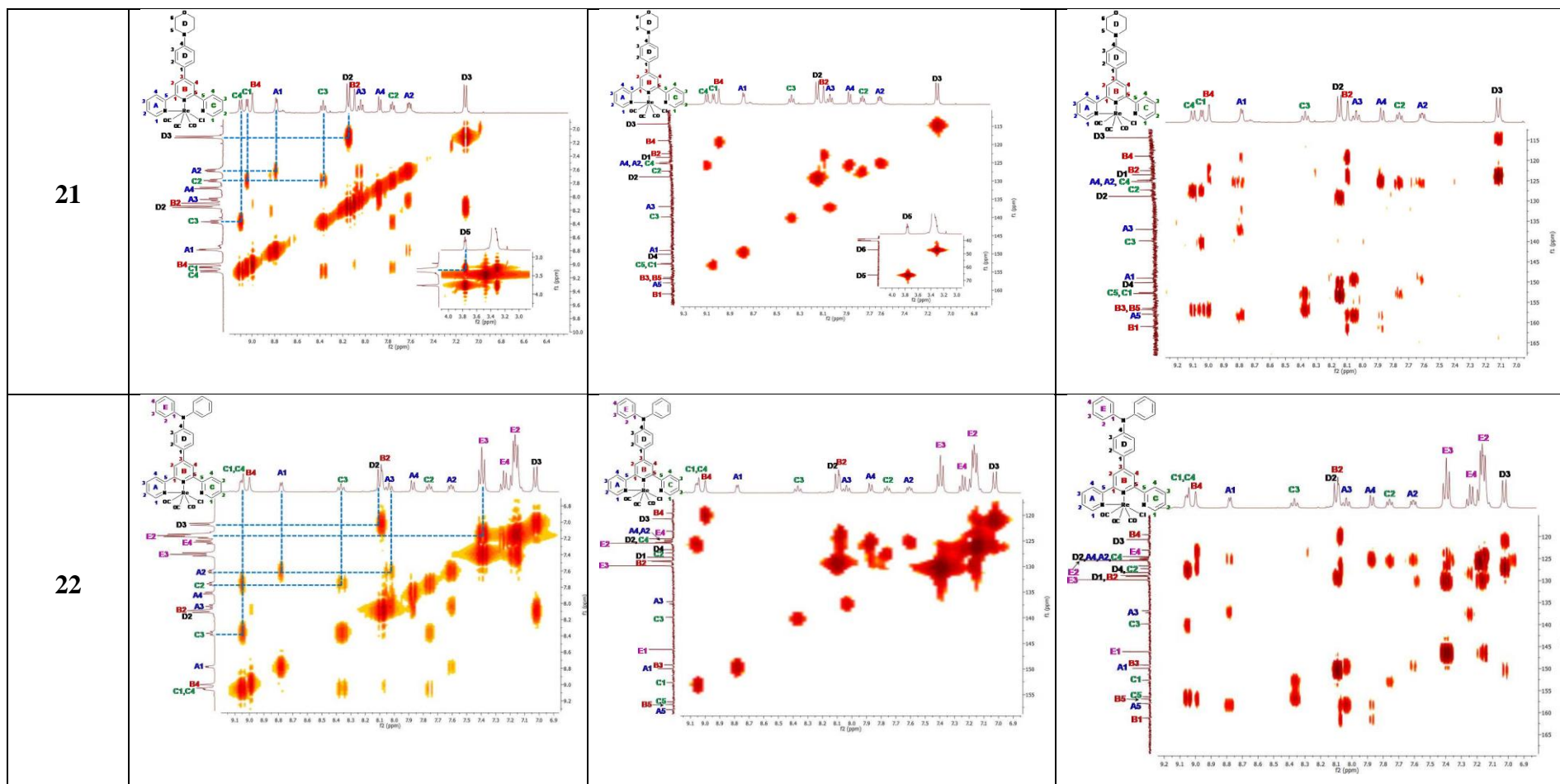
**Rysunek 36.** Widmo  $^{13}\text{C}$  NMR związku koordynacyjnego  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4'-(4\text{-(difenylamino)-fenylo-terpy})]$  (**22**).



**Rysunek 37.** Widmo  $^{13}\text{C}$  NMR związku koordynacyjnego  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4-(4\text{-(difenylamino)-fenylo-dppy})]$  (**45**).

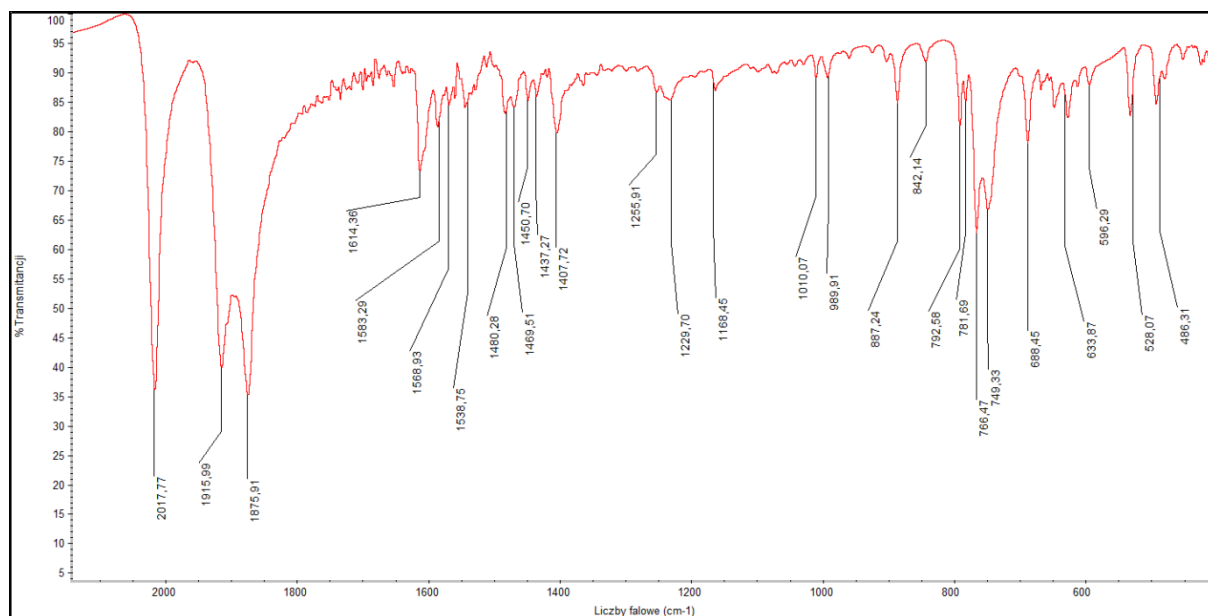
Dla części związków koordynacyjnych z silnie elektronodonorowymi podstawnikami zawierającymi azot, dzięki wykorzystaniu technik 2D NMR, dokonano pełnego przyporządkowania protonów. Widma zamieszczone są na Rysunku 38, natomiast pełne przyporządkowanie zamieszczono w rozdziale 3.





**Rysunek 38.** Widma 2D NMR dla związków koordynacyjnych  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4'-(4\text{-(dimetyloamino)-fenylo)-terpy})]$  (18),  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4'-(4\text{-(N-piperydylo)-fenylo)-terpy})]$  (20),  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4'-(4\text{-(N-morfolinylo)-fenylo)-terpy})]$  (21) i  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4'-(4\text{-(difenyloamino)-fenylo)-terpy})]$  (22).

Obecność ugrupowania *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> w otrzymanych związkach renu(I) z ligandami triiminowymi potwierdzają także widma IR. Występujące w związku koordynacyjnym ugrupowanie [Re(CO)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> odpowiada za trzy charakterystyczne, silne pasma w zakresie 2020-1870 cm<sup>-1</sup>, które odpowiadają drganiom rozciągającym grup C≡O ligandów karbonylowych. Kształt wspomnianych pasm – jedno przy wyższej liczbie falowej (drgania symetryczne) i dwa, częściowo nakładające się, przy niższej liczbie falowej (drgania asymetryczne), jest typowy dla geometrii facjalnej ugrupowania [Re(CO)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>. Przykładowe widmo IR zostało przedstawione na Rysunku 39. Obecność liganda organicznego w sferze koordynacji otrzymanych związków potwierdzają pasma charakterystyczne odpowiadające drganiom rozciągającym C=N i C=C, występujące w zakresie 1630-1500 cm<sup>-1</sup>.

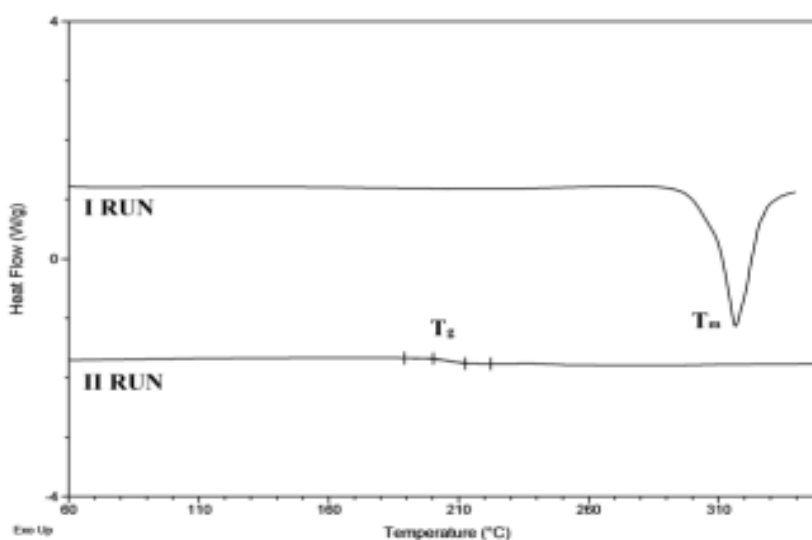


**Rysunek 39.** Widmo IR dla związku koordynacyjnego [Re(CO)<sub>3</sub>Cl(4'-fenylo-terpy)] (**11**).

#### 5.4.2 Właściwości termiczne

Stabilność termiczna jest bardzo ważną cechą w kontekście zastosowania związków koordynacyjnych w urządzeniach elektroluminescencyjnych z powodu wydzielania ciepła pod wpływem przepływającego prądu elektrycznego. Z punktu widzenia potencjalnych zastosowań w technologii OLED, jak również w dowolnej dziedzinie wymagającej wytwarzania złożonych, wielowarstwowych urządzeń, wysoka temperatura rozkładu kompleksów jest bardzo pożądanym parametrem. Innymi ważnymi właściwościami termicznymi są również temperatura topnienia ( $T_m$ ) oraz temperatura zeszklenia ( $T_g$ ), które mają ogromny wpływ na stabilność i wytrzymałość wspomnianych urządzeń.

Do określenia temperatur  $T_m$  i  $T_g$  najczęściej wykorzystuje się metodę różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC), która została użyta również w przedstawionych tu badaniach. Ponadto w celu oszacowania temperatury rozkładu związków koordynacyjnych przeprowadzono pomiary metodą analizy termograwimetrycznej (TGA). Trwałość urządzeń OLED jest silnie związana z temperaturą rozkładu związków tworzących poszczególne warstwy diody<sup>126</sup>. W tym kontekście bardzo ważne jest by temperatura, w której badane związki koordynacyjne się rozpadają, była wysoka. Wyniki dla badanych związków zebrano razem z danymi spektroskopowymi w rozdziale 3, natomiast przykładowe dane dla związku koordynacyjnego **33** przedstawiono na Rysunku 40. Zdecydowana większość związków topiła się bez rozkładu, a temperatury topnienia ( $T_m$ ) przypadają na zakres 204 °C - 378 °C. Te wartości zapewniają, że badane kompleksy nadają się do zastosowania w urządzeniach optoelektronicznych.



**Rysunek 40.** Krzywe DSC zarejestrowane dla związku koordynacyjnego **33** podczas pierwszego i drugiego skanu.

Korzystnym z punktu widzenia technologii OLED jest uzyskanie także stanu amorficznego (zeszklenie) przez substancje wykorzystane do wytworzenia diody elektroluminescencyjnej. Związki amorficzne cechują się przezroczystością, homogenicznością oraz izotropowością. Są też zazwyczaj łatwe do przetworzenia, co czyni je bardzo atrakcyjnymi materiałami w optoelektronice<sup>127</sup>. Wysoka temperatura zeszklenia ma ogromny wpływ na stabilność i wytrzymałość diod elektroluminescencyjnych ze względu na zmniejszoną dyfuzję pomiędzy warstwami urządzenia OLED w podwyższonych temperaturach<sup>128</sup>. Stan szklisty w przypadku badanych związków występuje dla 12 z 14

badanych kompleksów opartych na rdzeniu *dtpy* (**23-27**, **30-36**), 6 z 22 kompleksów ze szkieletem *terpy* (**7**, **9**, **14**, **15**, **17**, **22**) oraz dla 4 z 9 kompleksów z ligandem *dppy* (**38**, **41**, **44**, **45**). Wskazuje to na bardzo istotną rolę rdzenia triiminowego w tworzeniu struktury szkieletów molekularnych. Związki koordynacyjne  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4\text{-R-dtpy})]$  wykazują bardzo wyraźną tendencję do przechodzenia w stan szklisty, co czyni je pożądanymi materiałami do zastosowań optoelektronicznych. Temperatury zeszklenia ( $T_g$ ) badanych związków były dość wysokie, zawierając się w zakresie 134 °C - 246 °C. Jedynym wyjątkiem był kompleks  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4\text{-(4-metoksyfenylo)-dppy})]$  (**38**), który charakteryzował się niską temperaturą  $T_g$ , równą 67 °C. Zdecydowana większość badanych związków koordynacyjnych posiada odpowiednio wysokie temperatury zeszklenia jak na materiały optoelektroniczne.

Analiza porównawcza właściwości termicznych badanych związków  $\text{renu(I)}$  przy uwzględnieniu rodzaju wprowadzonego podstawnika i typu rdzenia triiminowego pozwala zauważyć następujące korelacje:

- Kompleksy zawierające podstawniki heterocykliczne w szkielecie triiminowym charakteryzowały się zazwyczaj wysokimi temperaturami topnienia, większymi od 300 °C. W tej grupie znajdują się przykładowo  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4'\text{-tiofen-2-ylo-terpy})]$  (**3**,  $T_m = 363$  °C) oraz  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4'\text{-benzo[4,5]-tiofen-2-ylo-terpy})]$  (**5**,  $T_m = 378$  °C), cechujące się rekordowo wysokimi temperaturami topnienia. Wyjątkiem, jeśli chodzi o temperatury topnienia, były tej grupie terpirydynowy kompleks  $\text{renu(I)}$  z podstawnikiem N-metylopirolowym (**1**), dla którego  $T_m$  wynosił 275 °C, oraz niektóre kompleksy z podstawnikami pirydynowymi.
- W grupie kompleksów  $\text{renu(I)}$  z podstawnikami pirydynowymi temperatura topnienia silnie zależała od położenia atomu azotu w podstawniku pirydynowym. Wysokie temperatury topnienia były charakterystyczne dla kompleksów z podstawnikiem 2-pirydylowym (odpowiednio 359 °C i 334 °C dla szkieletu *terpy* (**7**) i *dtpy* (**25**)), podczas gdy zdecydowany spadek  $T_m$  obserwowano dla związków z podstawnikami 3-pirydyłowymi (*terpy* – **8**, *dtpy* – **26**) i 4-pirydyłowymi (*terpy* – **9**, *dtpy* – **27**). W przypadku terpirydynowych karbonylków  $\text{renu(I)}$  spadek  $T_m$  jest stopniowy, zmniejszając się w kolejności 359 °C, 316 °C i 298 °C dla podstawników 2-pirydylowego, 3-pirydylowego i 4-pirydylowego. Z kolei dla kompleksów z pirydynowymi pochodnymi *dtpy*, przejście jest bardzo gwałtowne, z 334 °C dla podstawnika 2-pirydylowego do 212 °C i 219 °C dla podstawników 3-pirydylowego i 4-pirydylowego.

- W przypadku kompleksów  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4'\text{-R-terpy})]$  z podstawnikami opartymi na grupie fenyłowej (**10-15**, **18-22**) temperatura topnienia zmieniała się raczej w wąskim przedziale (od 316 °C - 347 °C), za wyjątkiem związków z podstawnikiem 2,4-difluorofenyłowym (**14**), 4-metoksyfenyłowym (**15**) oraz 4-(difenylamino)-fenyłowym (**22**), dla których  $T_m$  wynosiły odpowiednio 282 °C, 308 °C i 218 °C. Karbonylowy związek koordynacyjny  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4'\text{-(4-metoksyfenylo)-terpy})]$  (**15**) cechował się natomiast najwyższą temperaturą zeszklenia wśród kompleksów opartych na rdzeniu *terpy*, wynoszącą 246 °C.
- Wprowadzenie silnie elektronodonorowej grupy zawierającej azot do podstawnika fenyłowego ( $\text{R} = 4\text{-(dimetyloamino)-fenyl}$ ,  $4\text{-(N-pirolidylo)-fenyl}$ ,  $4\text{-(N-piperydylo)-fenyl}$ ,  $4\text{-(N-morfolinylo)-fenyl}$  lub  $4\text{-(difenylamino)-fenyl}$ ) liganda triiminowego nie wpływało znacząco na temperatury topnienia kompleksów  $\text{renu(I)}$ , które zmieniały się w zakresie 305 °C - 347 °C. Wyjątkami były tutaj związki z ligandami  $4\text{-(4-(N-morfolinylo)-fenylo)-dppy}$  (**44**),  $4\text{-(4-(difenylamino)-fenylo)-dppy}$  (**45**) oraz  $4'\text{-(difenylamino)-fenylo-terpy}$  (**22**), których temperatury topnienia są zdecydowanie niższe i wynoszą odpowiednio 245 °C, 210 °C i 218 °C. Zauważyć natomiast można korzystny wpływ elektronodonorowego podstawnika na temperatury zeszklenia kompleksów  $\text{renu(I)}$  - 220 °C dla  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4'\text{-(4-(difenylamino)-fenylo)-terpy})]$  (**22**), 205 °C i 208 °C dla  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4\text{-(4-(N-pirolidylo)-fenylo)-dtpy})]$  (**33**) i  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4\text{-(4-(N-piperydylo)-fenylo)-dtpy})]$  (**34**) oraz 173 °C i 180 °C dla  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4\text{-(4-(N-morfolinylo)-fenylo)-dppy})]$  (**44**) i  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4\text{-(4-(difenylamino)-fenylo)-dppy})]$  (**45**).
- W porównaniu ze związkami koordynacyjnymi zawierającymi podstawnik fenyłowy w szkieletie triiminowym, ich odpowiedniki z podstawnikiem 4-metoksyfenyłowym, a także z bardziej rozbudowanymi podstawnikami 4-metoksy-1-naftyłowym oraz 6-metoksy-2-naftyłowym, przejawiały niższe temperatury topnienia (204 °C - 308 °C). Wprowadzenie grupy metoksy do pierścienia fenyłowego bądź naftyłowego zmniejszało również stabilność termiczną kompleksów, część z nich topiła się z rozkładem. Dla znacznej części związków z tej grupy temperatury topnienia były jednak bliskie 300 °C, co wskazuje na ich odpowiednią stabilność termiczną dla zastosowań w optoelektronice.
- Analizując wpływ rdzenia triiminowego na temperatury zeszklenia zauważyć można, że poza nielicznymi wyjątkami związki  $\text{renu(I)}$  zawierające pochodne *terpy* i *dppy*

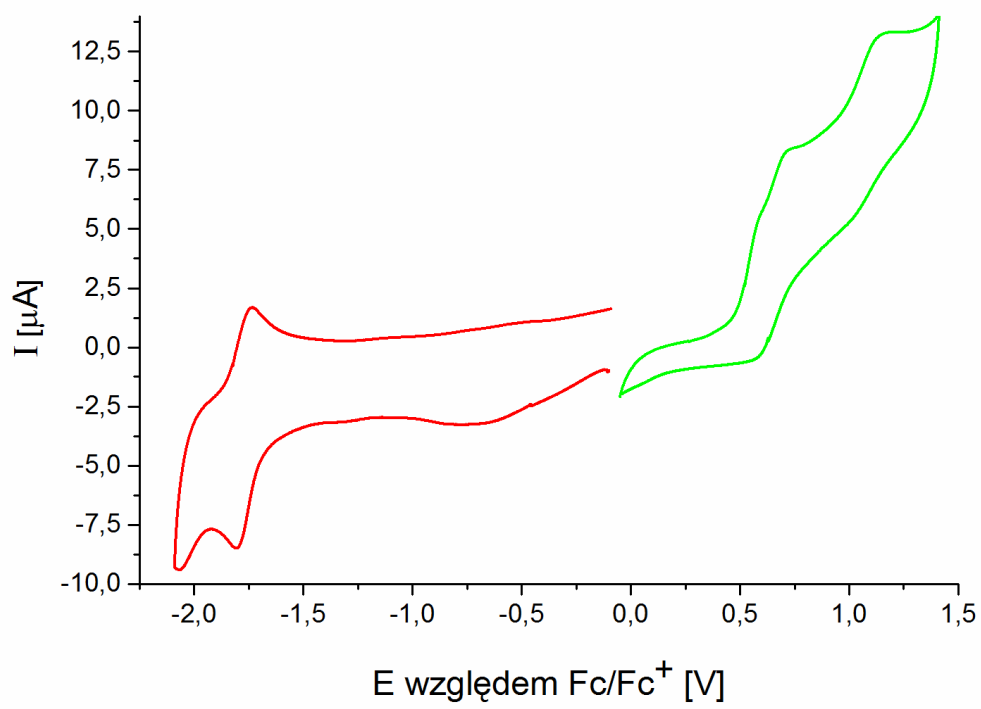


jako ligandy przejawiają wyższe temperatury zeszklenia niż ich odpowiedniki oparte na rdzeniu *dtpy*. Również temperatury topnienia kompleksów  $\text{renu(I)}$  z pochodnymi *terpy* i *dppy* z danym typem podstawnika były z reguły wyższe niż dla związków z ligandami *dtpy* z tym podstawnikiem.

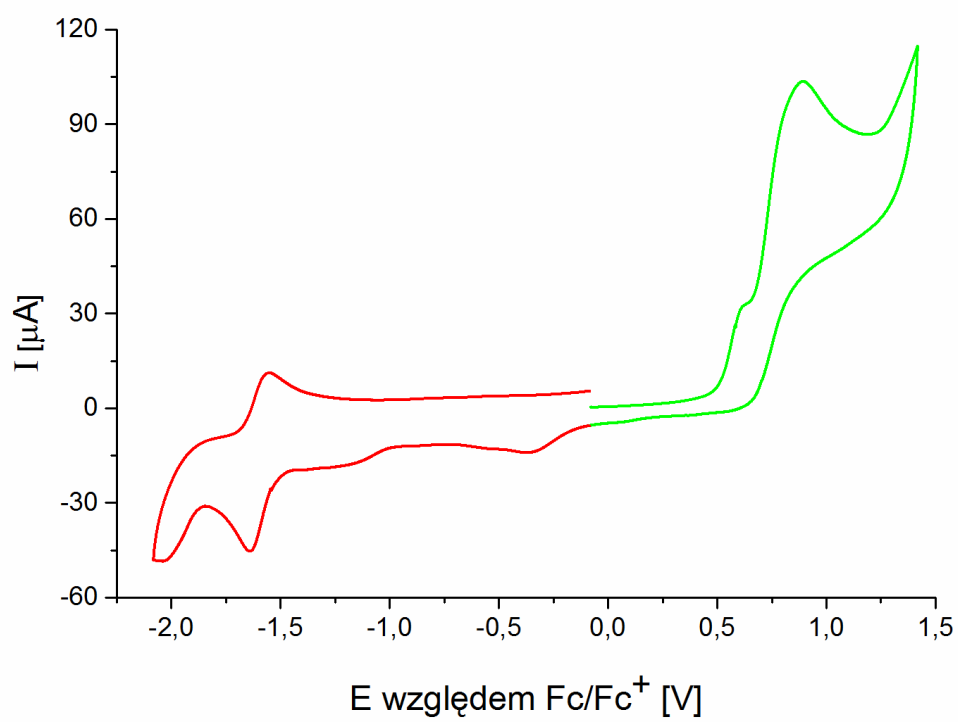
### 5.4.3 Elektrochemia

Badania elektrochemiczne przy wykorzystaniu metody cyklicznej woltamperometrii są bardzo wygodne do szybkiego i wiarygodnego oszacowania potencjału jonizacji (IP – Ionization Potential), powinowactwa elektronowego (EA – Electron Affinity), a także względnej energii orbitali HOMO i LUMO badanych związków<sup>129</sup>. O wiele dokładniejsze pomiary wyżej wymienionych właściwości można również przeprowadzić z wykorzystaniem spektroskopii fotoelektronów w zakresie nadfioletu i promieniowania rentgenowskiego (IP), a także odwrotnej spektroskopii fotoemisyjnej (EA). Metody te są jednak bardziej czasochłonne, kosztowne, możliwe do przeprowadzenia w ciele stałym, a ponadto nie zawsze nadają się dla wszystkich rodzajów związków. Techniki elektrochemiczne, które małym nakładem kosztów da się przeprowadzić względnie łatwo i szybko dla wielu związków oraz bazują na pomiarach w roztworze, stanowią zatem dobrą i powszechnie stosowaną alternatywę w wielu badaniach dotyczących urządzeń optoelektronicznych<sup>130</sup>.

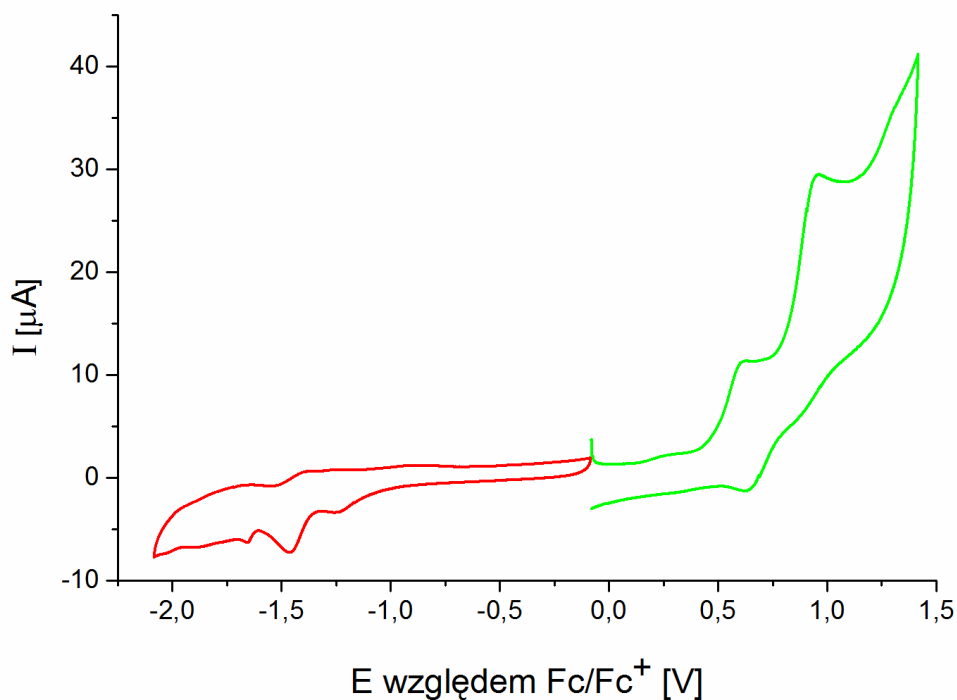
Znajomość właściwości elektrochemicznych związków wykorzystywanych w elektronice organicznej jest niezbędna do zaprojektowania urządzeń optoelektronicznych. Poziomy energetyczne HOMO i LUMO stosowanych związków muszą być dopasowane do energii granicznych orbitali molekularnych oraz pracy wyjścia pozostałych elementów urządzenia i elektrod. Wartości IP oraz EA, które w przybliżeniu odpowiadają energii poziomów HOMO i LUMO, zostały w tej pracy oszacowane na podstawie potencjałów utlenienia i redukcji, wyznaczonych za pomocą pomiarów woltamperometrią cykliczną (pierwszy pik utleniania i redukcji). Potencjał półfali dla ferrocenu, który zastosowano jako substancję odniesienia, został zgodnie z literaturą<sup>129,131</sup> przyjęty jako -5,1 eV. Do obliczenia wartości IP i EA zastosowano wzory:  $\text{IP} = -E_{\text{ox}}^{\text{onset}} - 5,1$  oraz  $\text{EA} = -E_{\text{red}}^{\text{onset}} - 5,1$ .  $E_{\text{ox}}^{\text{onset}}$  oraz  $E_{\text{red}}^{\text{onset}}$  są wartościami potencjału odpowiadającego początkowi narastania pierwszego piku utlenienia oraz pierwszego piku redukcji. Dane elektrochemiczne zostały zebrane w tabeli zbiorczej A2. Przykładowe krzywe CV zostały przedstawione na Rysunku 41.



(a)



(b)



(c)

**Rysunek 41.** Krzywe voltamperometrii cyklicznej (CV) dla związków koordynacyjnych (a)  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4'-(4\text{-dimetyloamino-fenilo})\text{-terpy})]$  (**18**), (b)  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4-(4\text{-dimetyloamino-fenilo})\text{-dtpy})]$  (**32**) oraz (c)  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4-(4\text{-dimetyloamino-fenilo})\text{-dppy})]$  (**41**). Pomiary przeprowadzone w środowisku MeCN.

Na podstawie danych zawartych w tabeli A2 można zauważyć, że rdzeń triiminowy ma wyraźny wpływ na wartości powinowactwa elektronowego wszystkich badanych związków. Wiąże się to z odmiennymi własnościami elektronoakceptorowymi pierścieni bocznych przyłączonych do centralnego pierścienia pirydynowego. Powinowactwo elektronowe (EA) związków koordynacyjnych zazwyczaj maleje w szeregu *terpy* > *dtpy* > *dppy*, co wiąże się ze wzrostem elektronoakceptorowych właściwości tiazolu i pirazyny w porównaniu z pirydyną, w rezultacie wprowadzenia dodatkowego atomu donorowego (azotu lub siarki). Na wartości potencjałów jonizacji (IP) natomiast większy wpływ wydaje się mieć rodzaj podstawnika przyłączonego do szkieletu triiminowego, niemniej jednak dla niektórych grup związków zauważa się też wpływ rdzenia. Bardziej szczegółowo wpływ rdzenia i podstawnika zostanie przedyskutowany poniżej, przy omawianiu poszczególnych grup związków. W odniesieniu do wolnych ligandów<sup>132–136</sup>, przerwa energetyczna ( $E_g$ ) i powinowactwo elektronowe (EA) związków renu(I) są zawsze niższe, natomiast potencjały jonizacji (IP) w zależności od podstawnika R w pozycji 4' (*terpy*) lub 4 (*dtpy*, *dppy*) są większe lub przyjmują wartości zbliżone.

W kompleksach renu(I) z ligandami triiminowymi z silnie elektronodonorowymi podstawnikami zawierającymi azot, takimi jak 4-(dimetyloamino)-fenyl (**18**, **32**, **41**), 4-(N-

pirolidylo)-fenyl (**19**, **33**, **42**), 4-(N-piperydylo)-fenyl (**20**, **34**, **43**), 4-(N-morfolinylo)-fenyl (**21**, **35**, **44**) oraz 4-(difenyloamino)-fenyl (**22**, **36**, **45**), można zaobserwować najwyższe wartości potencjałów jonizacji dla wszystkich badanych w tej pracy związków koordynacyjnych (od -5,69 do -5,52 eV), a wpływ szkieletu triiminowego na ich wartości jest znikomy. Powinowactwo elektronowe w tej grupie związków w głównej mierze zależy od rodzaju szkieletu triiminowego i maleje w szeregu *terpy* > *dtpy* > *dppy*. Wpływ podstawnika na powinowactwo elektronowe tych związków jest nieznaczny.

Terpirydynowe związki koordynacyjne *renu*(I) z podstawnikiem fenylowym (**11**), bisfenylowym (**10**), 4-chlorofenylowym (**12**), 4-bromofenylowym (**13**) oraz 2,4-difluorofenylowym (**14**) cechują się niższym potencjałem jonizacji (od -5,78 do -5,69 eV) w porównaniu do wartości wyznaczonych dla opisanych powyżej terpirydynowych kompleksów *renu* zawierających z silnie elektronodonorowe podstawniki (od -5,67 do -5,52 eV). Zauważa się, że wprowadzenie atomów halogenowych lub dodatkowego pierścienia fenyłowego, podobnie jak opisanych w poprzednim akapicie grup zawierających atom azotu, obniża wartość potencjału jonizacji w porównaniu z [Re(CO)<sub>3</sub>Cl(4'-fenylo-*terpy*)] (**11**). Przyłączenie ciężkiego atomu bromu do pierścienia fenyłowego zmniejsza wartość EA około 0,15 eV w stosunku do pozostałych kompleksów w tej grupie. Zmiana szkieletu triiminowego powoduje zmniejszanie wartości IP w szeregu *dppy* > *terpy* > *dtpy*.

Wprowadzenie do szkieletu triiminowego grup heterocyklicznych, takich jak N-metylopirol-2-yl (**1**), furan-2-yl (**2**), 2-(furan-2-ylo)etenyl (**23**), tiofen-2-yl (**3**), 2,2'-bitiofen-5-yl (**4**, **24**), benzo[4,5]-tiofen-2-yl (**5**), czy (etylenodioksy)tiofen-5-yl (**6**), nie pociąga za sobą dużych zmian w wartościach IP, natomiast obniża wartość EA w stosunku do odpowiadających im kompleksów [Re(CO)<sub>3</sub>Cl(4'-fenylo-*terpy*)] (**11**) i [Re(CO)<sub>3</sub>Cl(4-fenylo-*dtpy*)] (**28**). Porównując natomiast dane dla związków [Re(CO)<sub>3</sub>Cl(4'-(2,2'-bitiofen-5-ylo)-*terpy*)] (**4**) i [Re(CO)<sub>3</sub>Cl(4-(2,2'-bitiofen-5-ylo)-*dtpy*)] (**24**) można zauważyć obniżenie wartości IP oraz zwiększenie wartości EA przy zmianie pierścienia bocznego z pirydyny na tiazol.

Interesujące zależności zaobserwowano w grupie związków [Re(CO)<sub>3</sub>Cl(4'-(n-pirydylo)-*terpy*)] i [Re(CO)<sub>3</sub>Cl(4-(n-pirydylo)-*dtpy*)] (n = 2, 3 oraz 4). Wpływ położenia atomu azotu w pierścieniu podstawnika na właściwości elektrochemiczne zależał od rdzenia triiminowego. Dla związków koordynacyjnych *renu*(I) z pochodnymi *terpy* wartość IP rośnie w kolejności *orto*- < *meta*- < *para*- (biorąc pod uwagę położenie atomu azotu podstawnika), natomiast wartość EA rośnie w kolejności *orto*- < *para*- < *meta*-. W efekcie, wartości E<sub>g</sub> dla tych związków są dość podobne. Związki koordynacyjne *renu*(I) z ligandami *dtpy* wykazują

odmienne zachowanie, co tłumaczyć można zmianą właściwości elektronoakceptorowych tiazolu w porównaniu z pirydyną. Wartości IP są w grupie  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4\text{-(n-pirydylo)-dtpy})]$  bardzo podobne (od -5,98 do -5,93 eV) i niezależne od pozycji atomu azotu w pierścieniu pirydynowym. Wartości EA zwiększają się natomiast w kolejności *para*- < *meta*- < *orto*-, podobnie jak wartości  $E_g$ .

Właściwości elektrochemiczne związków  $\text{renu}(\text{I})$  zawierających aryłowe (fenyłowe i naftyłowe) podstawniki z elektronodonorowymi grupami metoksy (**15-17**, **29-31**, **38-40**) w głównej mierze zależały od rodzaju rdzenia triiminowego. W obrębie danego rodzaju rdzenia triiminowego, dla podstawników 4-metoksy-1-fenyłowego, 4-metoksy-1-naftyłowego lub 6-metoksy-2-naftyłowego, parametry elektrochemiczne związków koordynacyjnych  $\text{renu}(\text{I})$  różniły się od siebie nieznacznie, do 0,02 eV dla *terpy*, do 0,08 eV dla *dtpy* oraz do 0,10 eV dla *dppy*. W porównaniu z odpowiadającymi im kompleksami  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4'\text{-fenylo-terpy})]$ ,  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4\text{-fenylo-dtpy})]$  i  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4\text{-fenylo-dppy})]$ , wspomniane związki charakteryzowały się niższymi wartościami IP oraz EA. W zależności od rdzenia triiminowego wartości te malały w szeregu *terpy* > *dtpy* > *dppy*.

Podsumowując, wszystkie badane związki koordynacyjne posiadają niską przerwę energetyczną ( $E_g$ ), korzystną z punktu widzenia zastosowań w technologiach optoelektronicznych. Duży wpływ szkieletu triiminowego na potencjał redukcji, a co za tym idzie na powinowactwo elektronowe, sugeruje że redukcja zachodzi w obrębie rdzenia triiminowego (*terpy*, *dtpy*, *dppy*). Biorąc natomiast pod uwagę potencjał utleniania, a także wyliczony na jego podstawie potencjał jonizacji (IP) wśród badanych związków wyróżnić można dwie grupy połączeń. Pierwsza z nich obejmuje związki  $\text{renu}(\text{I})$ , których wartości IP są zbliżone do wartości wyznaczonych dla wolnych ligandów i nie zależą od rodzaju rdzenia (**2**, **5**, **18-24**, **32-36**, **41-45**). Wskazywać to może, że proces utlenienia w tych układach zlokalizowany jest na podstawniku. Związki należące do drugiej grupy wykazują duży wzrost wartości IP w stosunku do wolnych ligandów i cechują się większą czułością wartości IP na rodzaj szkieletu triiminowego (**1**, **3**, **4**, **6-17**, **25-31**, **37-40**). Sugeruje to, że proces utlenienia zachodzi na atomie  $\text{renu}$ . Dalsze rozważania na temat sformułowanych tu wniosków znajdują się w rozdziale dotyczącym obliczeń kwantowochemicznych (rozdział 4.6).

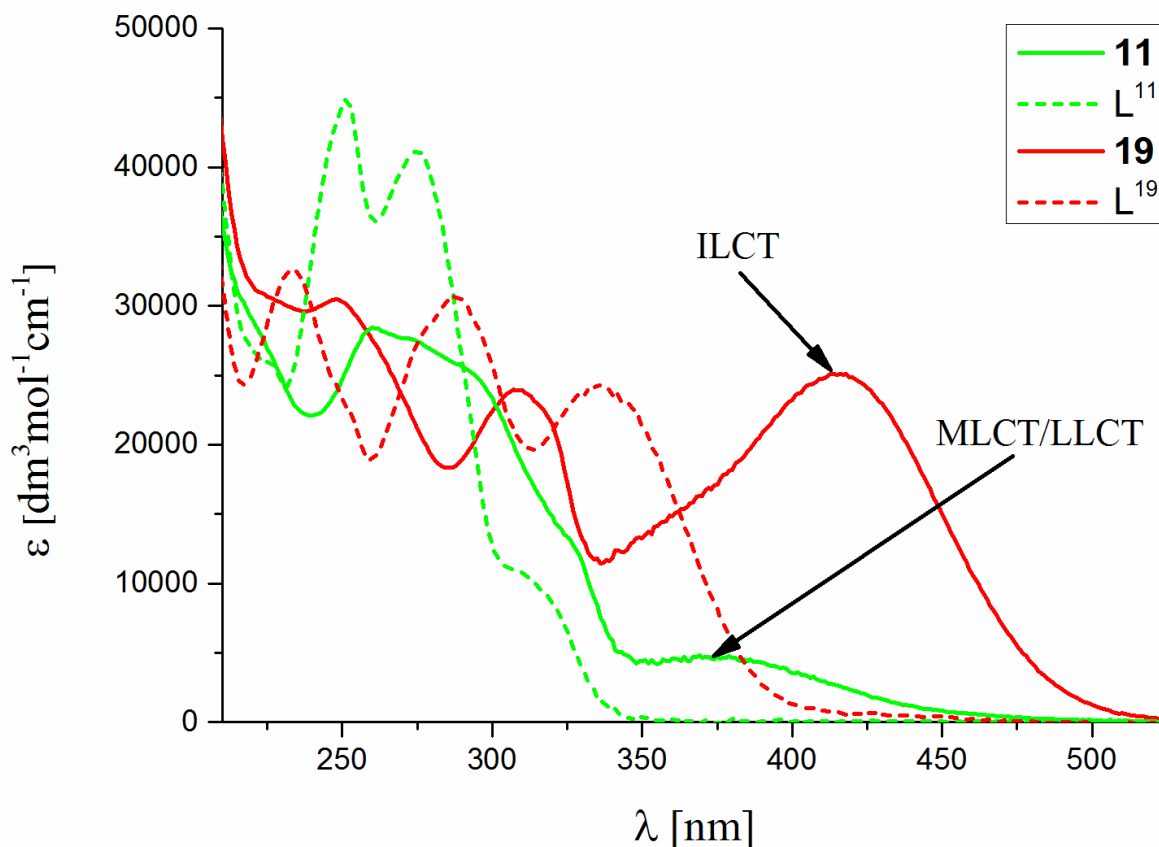
#### 5.4.4 Spektroskopia UV-Vis

Badania spektroskopowe w zakresie UV-Vis przeprowadzono w dwóch rozpuszczalnikach o różnej polarności ( $\text{CHCl}_3 - \epsilon = 4,8$  oraz  $\text{MeCN} - \epsilon = 37,5$ ). Na widmach elektronowych badanych karbonyłowych związków  $\text{Re}(\text{I})$  występują intensywne pasma w

zakresie 200-350 nm oraz mniej intensywne, szerokie pasma w zakresie 350-500 nm. Tabela zbiorcza z wynikami badań została załączona w aneksie jako Tabela A3.

Zgodnie z danymi literaturowymi<sup>90,91,125</sup> pasma leżące w wyżej energetycznej części widma (200-300 nm) są przyporządkowywane przejściom  $^1\text{IL}$  (IntraLigand – wewnątrz liganda) lub przejściom o mieszanym charakterze  $^1\text{IL}/^1\text{MLLCT}$  (300-350 nm), a najniżej leżące pasma z reguły odpowiadają przejściom o charakterze  $^1\text{MLLCT}$  (Metal-Ligand-to-Ligand-Charge-Transfer – przejście z przeniesieniem ładunku z liganda i metalu na ligand). W stosunku do odpowiadających im wolnych ligandów pasma  $^1\text{IL}$  są zawsze przesunięte batochromowe.

Analiza danych zawartych w Tabeli A3 pozwala zauważyć wyraźne różnice w położeniu pasma  $^1\text{MLLCT}$  i jego intensywności w zależności od struktury liganda organicznego. W szczególności wprowadzenie silnie elektronodonorowych grup powoduje dla wszystkich trzech grup kompleksów  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4'\text{-R-}\kappa^2\text{-terpy})]$ ,  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4\text{-R-}\kappa^2\text{-dtpy})]$  i  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4\text{-R-}\kappa^2\text{-dppy})]$  wyraźne przesunięcie batochromowe i wzrost intensywności, co może wskazywać na dominujący udział przejść  $^1\text{ILCT}$  (IntraLigand-Charge-Transfer – przejście z przeniesieniem ładunku wewnątrz liganda)<sup>66,137</sup> (Rysunek 42).



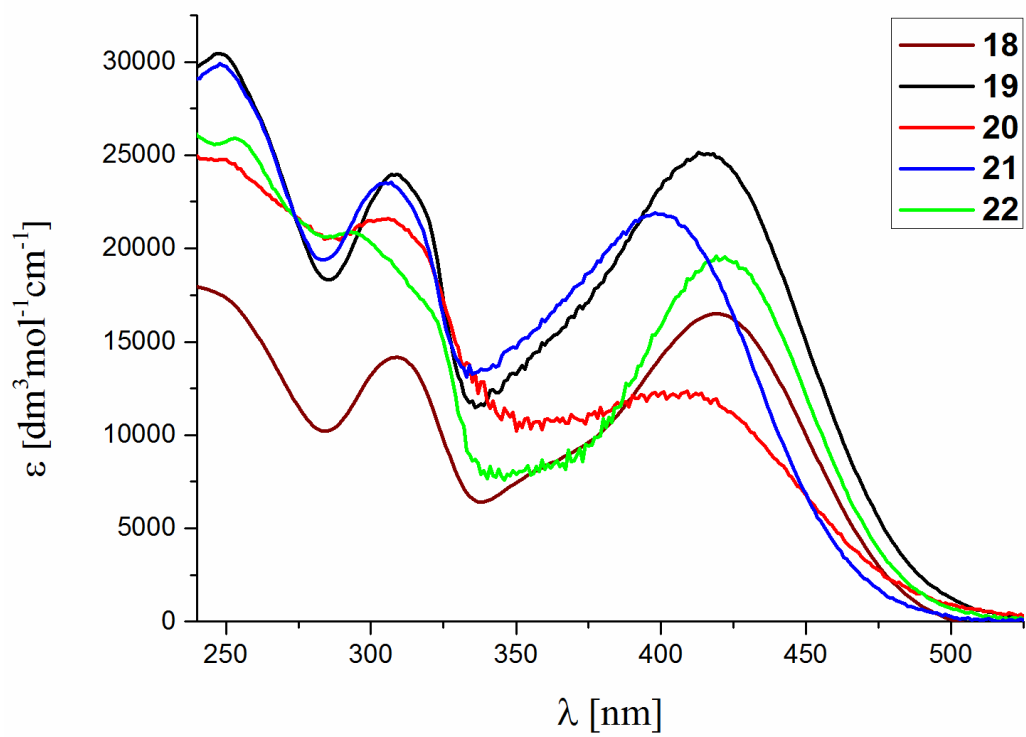
**Rysunek 42.** Porównanie typowych widm związków koordynacyjnych o charakterze  $^1\text{MLLCT}$  ( $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4'\text{-fenylo-terpy})]$  - **11**) oraz  $^1\text{ILCT}$  ( $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4'\text{-(4-(N-pirolidyl)-fenylo)-terpy})]$  - **19**) (linia ciągła) oraz odpowiadającym ich widm wolnych ligandów (linia przerywana). Dane zarejestrowane w roztworach MeCN.

Zmiany te (wyraźny wzrost molowego współczynnika i przesunięcie batochromowe) obserwuje się porównując widma kompleksów renu(I) zawierających jako ligandy 4'-fenylo-*terpy* (**11**), 4-fenylo-*dtpy* (**28**) i 4-fenylo-*dppy* (**37**) z widmami związków, w których do grupy fenyłowej w pozycji 4 zostały przyłączone dodatkowo podstawniki dimetyloaminowe, N-pirolidynowe, N-piperydynowe, N-morfolinowe oraz difenyloaminowe.

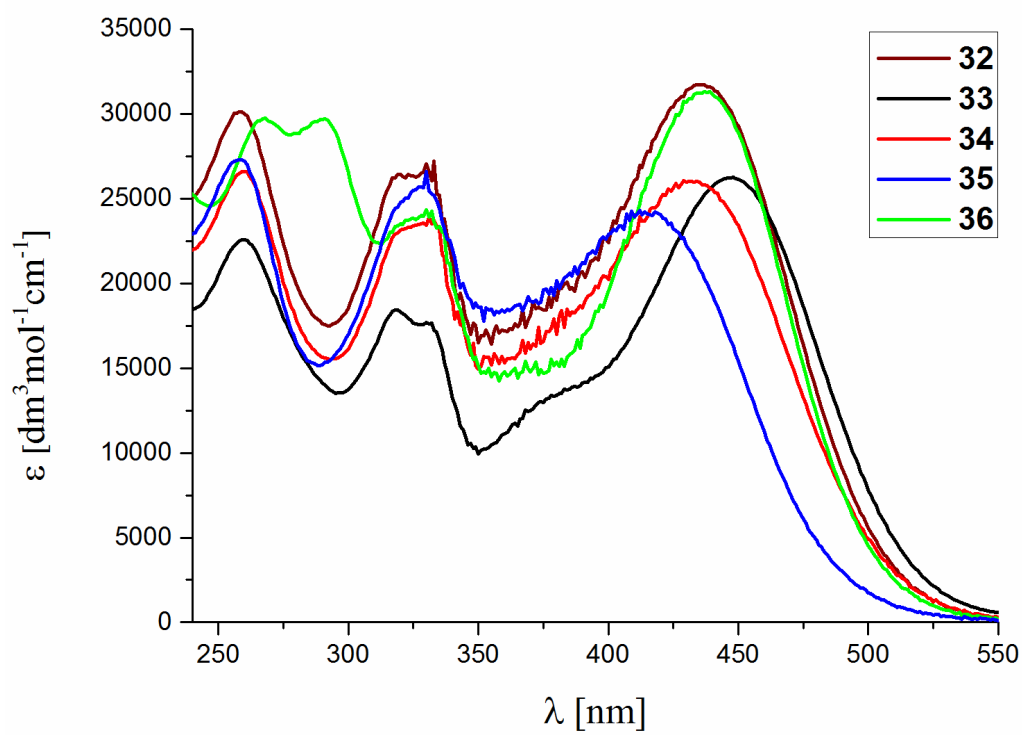
W zależności od rodzaju szkieletu triiminowego *terpy*, *dtpy* i *dppy* (Rysunek 43), największe przesunięcie batochromowe zarówno w MeCN jak i  $\text{CHCl}_3$  wykazują kompleksy z podstawnikiem difenyloaminofenyłowym (**22**, **36**, **45**), natomiast najmniejsze z podstawnikiem N-morfolinylofenyłowym (**21**, **35**). Związki koordynacyjne  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4\text{-(4-(N-morfolinylo)-fenylo)-dppy})]$  (**44**) i  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4\text{-(4-(N-piperydylo)-fenylo)-dppy})]$  (**43**) odbiegają od tej zależności i wykazują bardzo podobne do siebie maksimum najniżej leżącego pasma absorpcji (różnica około 1 nm). Wprowadzenie do pierścienia fenyłowego elektronodonorowych grup zawierających azot prowadzi do przesunięcia maksimum najniżej leżącego pasma absorpcji o 23,6-46,0 nm (MeCN) lub 6,1-40,6 nm ( $\text{CHCl}_3$ ) w przypadku

kompleksów z ligandami *terpy*, 26,8-57,5 nm (MeCN) lub 6,1-39,4 nm (CHCl<sub>3</sub>) w przypadku kompleksów z ligandami *dtpy* oraz 37,3-49,2 nm (MeCN) lub 26,6-38,8 nm (CHCl<sub>3</sub>) w przypadku kompleksów z ligandami *dppy*. Jedynymi wyjątkami są tutaj związki koordynacyjne [Re(CO)<sub>3</sub>Cl(4-(4-(N-piperydylo)-fenylo)-*dppy*)] i [Re(CO)<sub>3</sub>Cl(4-(4-(N-morfolinylo)-fenylo)-*dppy*)], dla których maksimum najniżej leżącego pasma absorpcji było podobne lub nieznacznie przesunięte hipsochromowo w stosunku do kompleksu [Re(CO)<sub>3</sub>Cl(4-fenylo)-*dppy*]. Szczegółowa analiza danych spektroskopowych pozwala zauważyć też pewne różnice w położeniu maksimum najniżej leżącego pasma absorpcji pomiędzy związkami Re(I) z podstawnikami N-piperydylofenylowym (**20**, **34**, **43**) i N-morfolinylofenylowym (**21**, **35**, **44**) a ich analogami zawierającymi jako podstawniki dimetyloaminofenyłowy (**18**, **32**, **41**), N-pirolidylofenyłowy (**19**, **33**, **42**) oraz difenyloaminofenyłowy (**22**, **36**, **45**). W przypadku związków należących do tej drugiej grupy obserwuje się batochromowe przesunięcie najniżej leżącego pasma absorpcji.

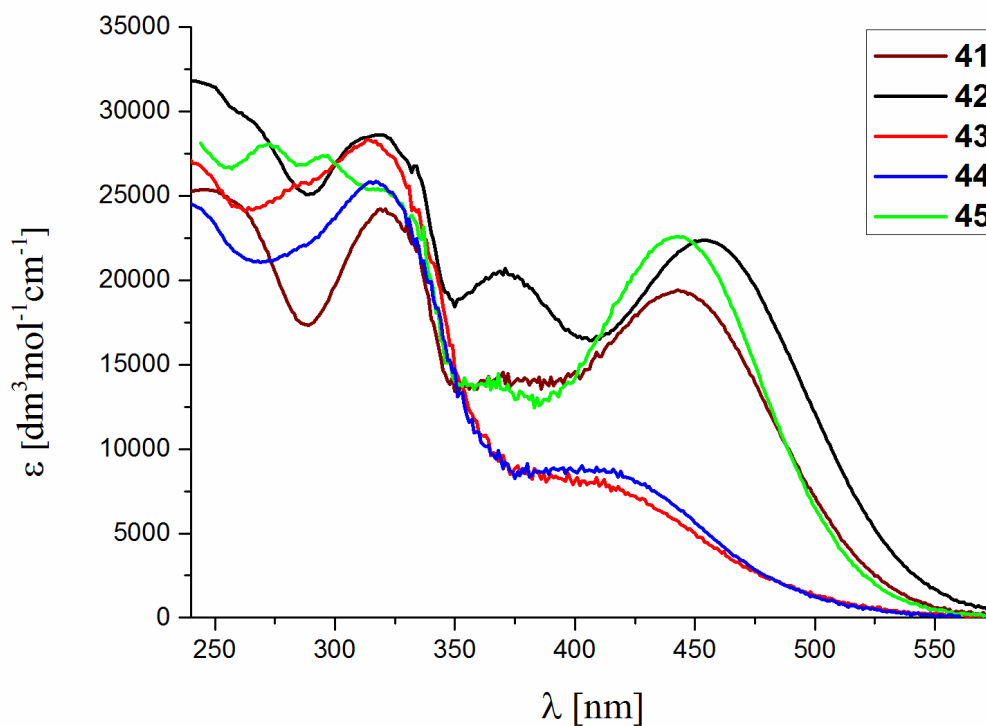




(a)



(b)



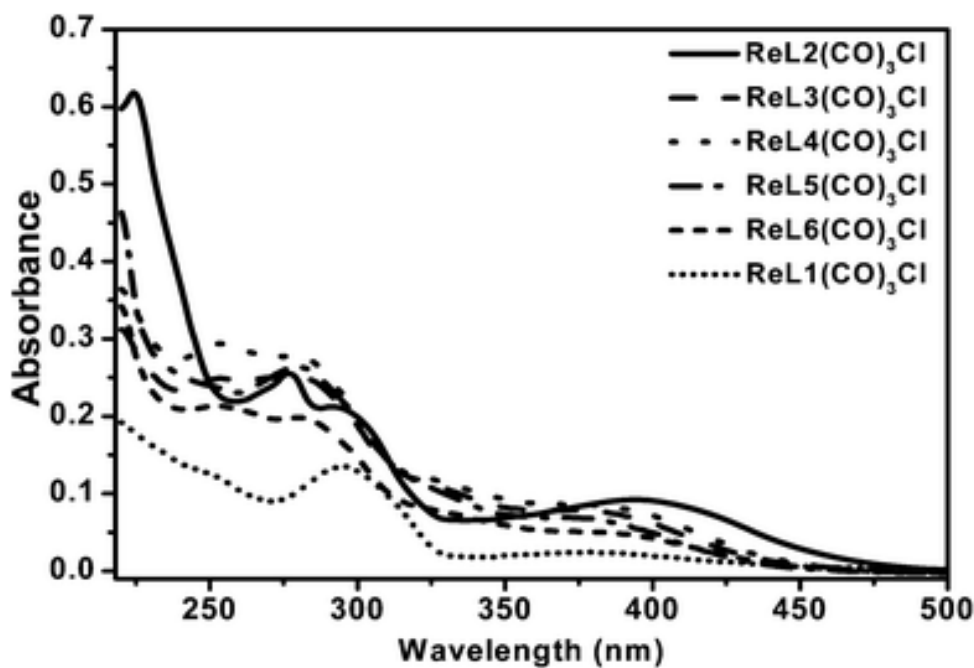
(c)

**Rysunek 43.** Widma absorpcyjne UV-Vis dla związków koordynacyjnych z ligandami triiminowymi opartymi na szkielecie *terpy* – **18-22** (a), *dtpy* – **32-36** (b) oraz *dppy* – **41-45** (c) w MeCN.

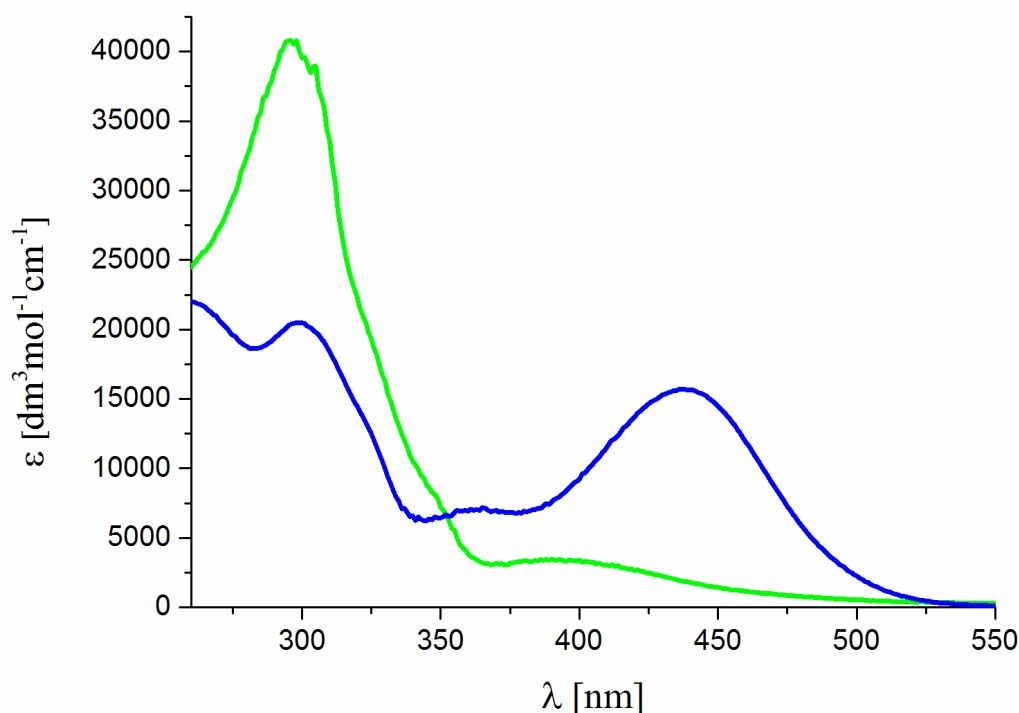
Asymetria najniższej energetycznego pasma absorpcji, obserwowana w związkach koordynacyjnych  $\text{renu(I)}$  z ligandami triiminowymi podstawionymi silnie elektrondonorowymi grupami, może mieć związek z nakładaniem się pasma  $^1\text{ILCT}$  na towarzyszące mu słabsze pasmo absorpcji o charakterze  $^1\text{MLLCT}$ . Stosunkowo małą asymetrię najniższej leżącego pasma absorpcji wykazują kompleksy z ligandami triiminowymi zmodyfikowanymi podstawnikiem difenylaminofenylowym (**22**, **36**, **45**) oraz dimetyloaminofenylowym (**18**, **32**, **41**), przy czym w drugim przypadku asymetria jest nieznacznie wyraźniejsza. Dla pozostałych podstawników wspomniane zależności są bardziej skomplikowane, z tego powodu zostaną rozpatrzone w obrębie poszczególnych rdzeni triiminowych. W związkach koordynacyjnych  $\text{renu(I)}$  z ligandami opartymi na rdzeniu *terpy* asymetria pasma w przypadku  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4'-(4-(\text{N-pirolidyl})\text{-fenylo})\text{-terpy})]$  (**19**) jest podobna do związków  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4'-(4-(\text{dimetyloamino})\text{-fenylo})\text{-terpy})]$  (**18**) i  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4'-(4-(\text{difenylamino})\text{-fenylo})\text{-terpy})]$  (**22**), dla  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4'-(4-(\text{N-piperydyl})\text{-fenylo})\text{-terpy})]$  (**20**) zwiększa się, natomiast dla kompleksu  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4'-(4-(\text{N-morfolinylo})\text{-fenylo})\text{-terpy})]$  (**21**) jest zdecydowanie największa. W przypadku kompleksów  $\text{renu(I)}$  zawierających ligandy *dtpy*, najbardziej asymetryczne pasma należą do związków  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4-(4-(\text{N-piperydyl})\text{-fenylo})\text{-dtpy})]$  (**34**) oraz  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4-(4-(\text{N-morfolinylo})\text{-fenylo})\text{-dtpy})]$  (**35**), jednak należy

zauważyć że w tej grupie asymetria pasma jest najmniejsza, biorąc pod uwagę wszystkie związki koordynacyjne  $\text{renu(I)}$  z ligandami triiminowymi podstawionymi silnie elektronodonorowymi grupami zawierającymi azot. W przypadku związków koordynacyjnych z ligandami opartymi na rdzeniu *dppy*, asymetria pasma dla  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4-(4-(\text{N-pirolidyl})\text{-fenylo})\text{-dppy})]$  (**42**) jest podobna do kompleksów  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4-(4-(\text{dimetyloamino})\text{-fenylo})\text{-dppy})]$  (**41**) i  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4-(4-(\text{difenyloamino})\text{-fenylo})\text{-dppy})]$  (**45**), natomiast dla związków  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4-(4-(\text{N-piperydylo})\text{-fenylo})\text{-dppy})]$  (**43**) oraz  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4-(4-(\text{N-morfolinylo})\text{-fenylo})\text{-dppy})]$  (**44**) asymetria pasma jest duża, ale jego molowy współczynnik ekstynkcji jest stosunkowo niski w porównaniu z pozostałymi związkami w tej grupie.

Również bezpośrednie wprowadzenie do centralnego pierścienia pirydyny silnie elektroujemnych podstawników takich jak karbazol, difenyloamina, bis(4-tert-butylofenylo)-amina, N-fenylnaftaleno-1-amina oraz N-fenylnaftaleno-2-amina w kompleksach  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4'\text{-R-terpy})]$  skutkuje wzrostem intensywności najniższej energetycznego pasma i wzrostem molowego współczynnika ekstynkcji w porównaniu  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\kappa^2\text{-terpy})]$ <sup>91</sup> (patrz Rysunek 44). W odniesieniu jednak do układów, w których grupa elektronodonorowa łączy się z pierścieniem centralnym poprzez grupę fenyłową, przesunięcie batochromowe oraz intensywność absorpcji najniższej energetycznego pasma związków bez łącznika fenyłowego są zdecydowanie mniejsze.



(a)



(b)

**Rysunek 44.** Zestawienie widm UV-Vis dla związków koordynacyjnych  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\kappa^2\text{-terpy})]$  ( $\text{ReL1}(\text{CO}_3)\text{Cl}$ ) i  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4'-(\text{difenyloamino})-\kappa^2\text{-terpy})]$  ( $\text{ReL3}(\text{CO}_3)\text{Cl}$ ) w  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (a - Zaadaptowano za zgodą z Synthesis and photoluminescence properties of rhenium(I) complexes based on 2,2':6',2''-terpyridine derivatives with hole-transporting units, D. Wang, Q.-L. Xu, S. Zhang, H.-Y. Li, C.-C. Wang, T.-Y. Li, Y.-M. Jing, W. Huang, Y.-X. Zheng i G. Accorsi, *Dalton Trans*, 2013, 42, 2716–2723, Copyright © 2013 Royal Society of Chemistry<sup>91</sup>; <https://doi.org/10.1039/C2DT32154H>; prośby o wykorzystanie rysunku należy kierować do wydawnictwa) oraz  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\kappa^2\text{-terpy})]$  (**11**, zielony) i  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4'-(4-(\text{difenyloamino})\text{-fenylo})-\kappa^2\text{-terpy})]$  (**22**, niebieski) w  $\text{CHCl}_3$  (b).

Zdecydowanie mniejsze zmiany jeżeli chodzi o położenie i intensywność najniższej leżącego pasma absorpcji obserwuje się dla kompleksów zawierających podstawnik 4-chlorofenyłowy, 4-bromofenyłowy i 2,4-difluorofenyłowy (odpowiednio **12**, **13** i **14**) względem  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\kappa^2\text{-terpy})]$ . W tym przypadku związki te, podobnie jak  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4'\text{-fenylo-terpy})]$  przejawiają charakter  $^1\text{MLLCT}$ , a molowe współczynniki ekstynkcji są zdecydowanie niższe w porównaniu z kompleksami zawierającymi ligandy triiminowe z podstawnikami omówionymi w poprzednim akapicie.

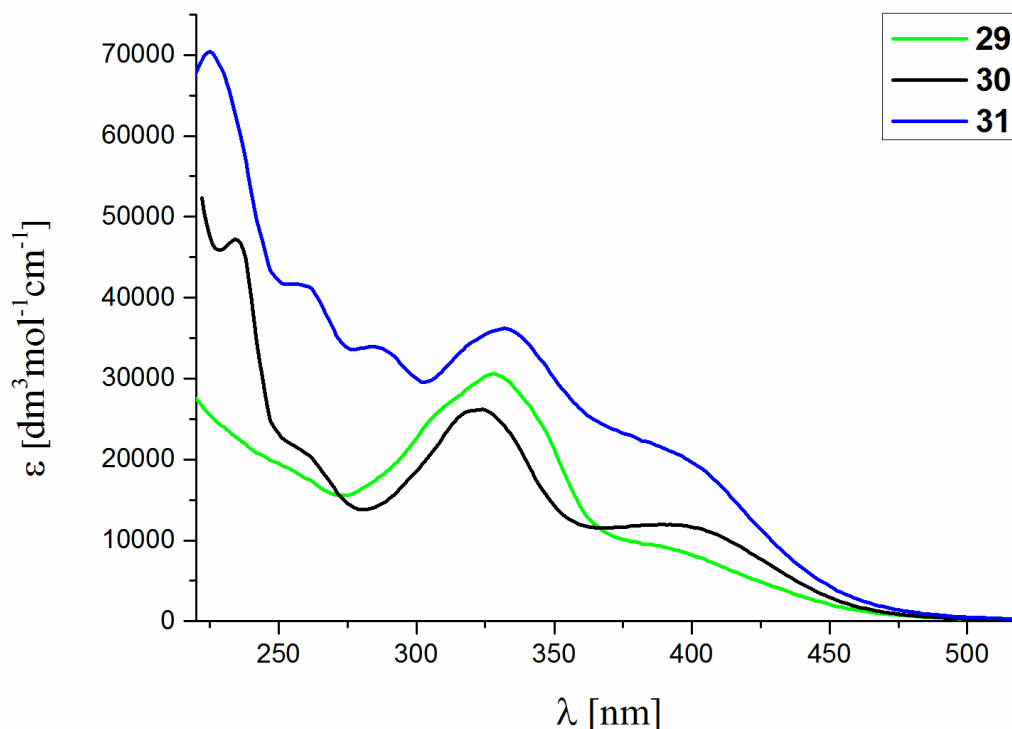
Modyfikacja strukturalna ligandów *terpy* polegająca na wprowadzeniu podstawnika heterocyklicznego, takiego jak N-metylopirol-2-yl (**1**), 2,2'-bitiofen-5-yl (**4**), benzo[4,5]-tiofen-2-yl (**5**), czy (etylenodioksy)tiofen-5-yl (**6**) wykazała wyraźne zwiększenie współczynnika ekstynkcji najniższej leżącego pasma absorpcji oraz jego przesunięcie batochromowe. Również stosunek współczynnika ekstynkcji wspomnianego pasma do

współczynnika ekstynkcji wyżej energetycznych pasm bardziej przypomina widma związków koordynacyjnych z najniżej leżącym pasmem absorpcji o charakterze  $^1\text{ILCT}$ . Z kolei wprowadzenie takich grup heterocyklicznych jak furan-2-yl (**2**) i tiofen-2-yl (**3**) zdecydowanie zwiększyło współczynniki ekstynkcji wszystkich pasm, jednak w stosunku do wyżej energetycznych pasm przypisywanych przejściom  $\pi \rightarrow \pi^*$ , najniżej leżące pasma absorpcji posiadają dość niski współczynnik absorpcji, co jest charakterystyczne bardziej dla przejść  $^1\text{MLLCT}$ .

W przypadku gdy podstawnikiem heterocyklicznym jest pirydyna, widma kompleksów  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4'-(n\text{-pirydylo})\text{-terpy})]$  (**7-9**), a także odpowiadających im  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4-(n\text{-pirydylo})\text{-dtpy})]$  (**25-27**) ( $n = 2, 3$  oraz  $4$ ) nie różnią się znacznie od widm związków  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4'\text{-fenylo}\text{-terpy})]$  (**11**) i  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4\text{-fenylo}\text{-dtpy})]$  (**28**). Zmiana położenia atomu azotu w podstawniku pirydynowym ma niewielki wpływ na położenie pasma, a niewielkie różnice w danych dotyczących maksimum absorpcji mogą wynikać z błędów eksperymentalnych spowodowanych szerokością pasma  $^1\text{MLLCT}$ .

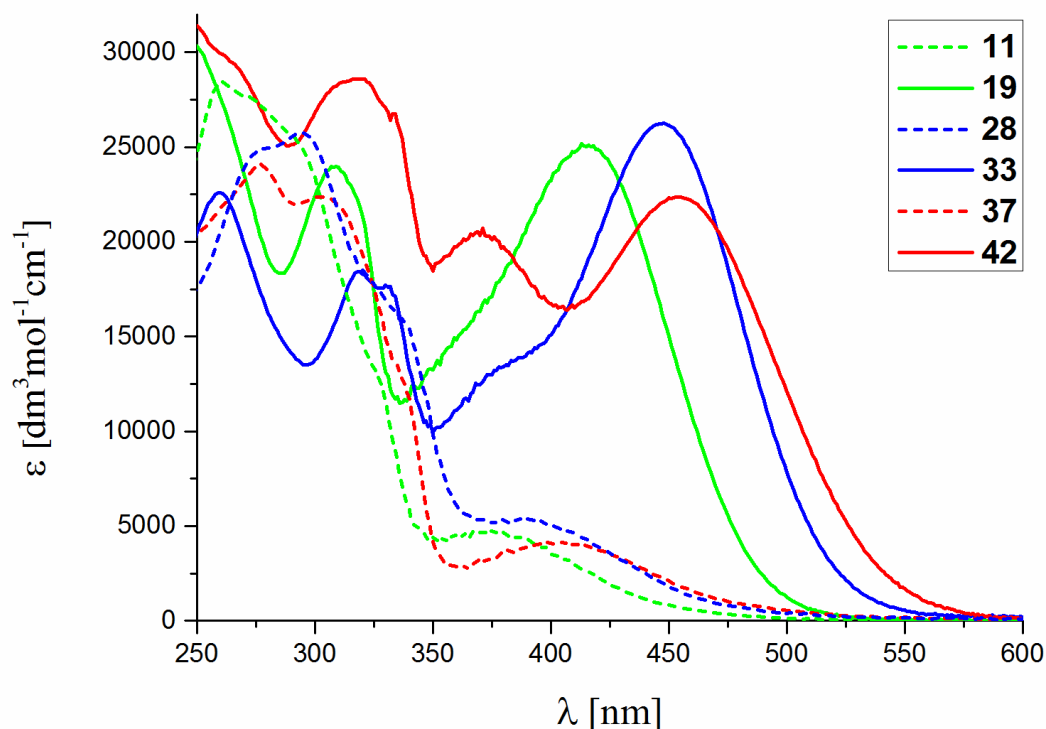
W grupie związków koordynacyjnych  $\text{Re(I)}$  zawierających ligandy triiminowe z podstawnikami 4-metoksy-1-fenyłowymi, 4-metoksy-1-naftyłowymi oraz 6-metoksy-2-naftyłowymi (**15-17**, **29-31**, **38-40**) obserwuje się batochromowe przesunięcie maksimum najniżej leżącego pasma absorpcji w rezultacie zastąpienia grupy fenyłowej grupą naftyłową (Rysunek 45). Przesunięciu maksimum najniżej energetycznego pasma w kierunku dłuższych fal towarzyszy wzrost wartości molowych współczynników ekstynkcji. Zauważa się też różnice pomiędzy związkami koordynacyjnymi zawierającymi ligandy triiminowe z podstawnikami 4-metoksy-1-naftyłowymi i 6-metoksy-2-naftyłowymi. Można to tłumaczyć innym stopniem oddziaływania podstawnika na szkielet triiminowy, związanym z wartością kąta pomiędzy płaszczyzną centralnego pierścienia pirydyłowego, a łącznika fenyłowego/naftyłowego. Mniejszy kąt powinien zwiększać delokalizację gęstości elektronowej, natomiast większy lokalizować ją głównie na podstawniku. Dane eksperymentalne wskazują na pewien udział przejść  $^1\text{ILCT}$  w najniżej leżących pasmach absorpcji, szczególnie dla podstawników naftyłowych. Może być to spowodowane elektronodonorowym charakterem grupy metoksy, która zwiększa gęstość elektronową zdelokalizowaną na pierścieniach aromatycznych. Podstawniki naftyłowe posiadają możliwość większej delokalizacji gęstości elektronowej niż grupy fenyłowe, a także większą zawadę steryczną zwiększającą kąt między centralnym pierścieniem pirydyłowym i podstawnikiem, co tłumaczy widoczny udział przejść  $^1\text{ILCT}$  w kompleksach zawierających podstawniki 4-metoksy-1-naftyłowe i 6-metoksy-2-naftyłowe. Szczegółowo udział przejść

$^1\text{MLLCT}$  jak i  $^1\text{ILCT}$  w najniższych energetycznych pasmach absorpcyjnych badanych związków  $\text{renu(I)}$  jest dyskutowany w części poświęconej obliczeniom teoretycznym (rozdział 4.6).



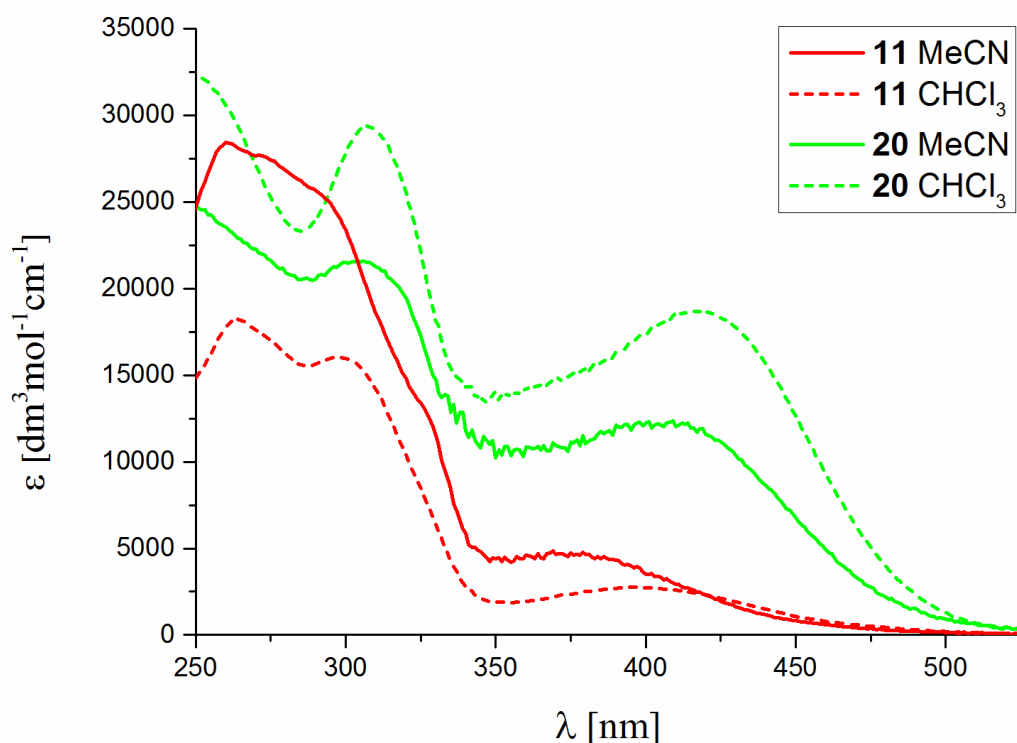
**Rysunek 45.** Zmiana kształtu widma zarejestrowanego w MeCN ze względu na zmianę grupy fenyłowej (**29**) na grupę naftyłową (**30**, **31**). Podobne zależności występują dla związków **15-17** i **38-40**.

Pierścienie boczne w ligandach *terpy*, *dtpy* oraz *dppy* wykazują różne własności elektronodonorowe i elektronoakceptorowe oraz różnią się zawadą steryczną, co również ma wpływ na właściwości absorpcyjne badanych kompleksów  $\text{renu(I)}$ . Przykładowe krzywe absorpcji kompleksów  $\text{Re(I)}$  obrazujące wpływ rdzenia triiminowego przedstawiono na Rysunku 46. W szeregu  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4\text{-R-}\kappa^2\text{-dppy})] > [\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4\text{-R-}\kappa^2\text{-dtpy})] > [\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4'\text{-R-}\kappa^2\text{-terpy})]$  obserwuje się z reguły przesunięcie maksimum najniższej leżącego pasma absorpcji w kierunku dłuższych fal, a analiza profilu i intensywności tych pasm wskazuje, że w grupie analogicznych związków (z tym samym typem podstawnika a różnym szkieletem triiminowym) nie zmienia się charakter przejścia. Wpływ pierścieni bocznych na poziomy energetyczne HOMO i LUMO badanych związków jest szczegółowo omawiany w rozdziale 4.6.



**Rysunek 46.** Wpływ pierścieni bocznych w ligandzie triiminowym na widma związków koordynacyjnych o charakterze MLLCT (linia przerywana) oraz ILCT (linia ciągła). Dane zarejestrowane w roztworach MeCN.

Najniższe energetyczne pasma absorpcji kompleksów  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4'\text{-R-}\kappa^2\text{-terpy})]$ ,  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4\text{-R-}\kappa^2\text{-dtpy})]$  i  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4\text{-R-}\kappa^2\text{-dppy})]$  cechują się solwatochromizmem. Jest to cecha charakterystyczna dla przejść z przeniesieniem ładunku. Częsteczki w stanie wzbudzonym różnią się wartością momentu dipolowego od cząsteczek w stanie podstawowym. W zależności od polarności rozpuszczalnika stan wzbudzony jest stabilizowany (co powoduje batochromowe przesunięcie pasma absorpcji) lub też destabilizowany (co prowadzi do przesunięcia hipsochromowe). W przypadku prawie wszystkich badanych związków koordynacyjnych maksimum absorpcji dla pasma o najniższej energii przesuwają się batochromowo przy zmianie rozpuszczalnika na mniej polarny, co sugeruje że moment dipolowy cząsteczki w stanie wzbudzonym jest mniejszy niż w stanie podstawowym. Przesunięcie nie przekracza jednak 30 nm przy zmianie rozpuszczalnika z MeCN na  $\text{CHCl}_3$ . Przykładowe krzywe absorpcji przedstawiono na Rysunku 47.



**Rysunek 47.** Wpływ polarności rozpuszczalnika na widma związków koordynacyjnych o charakterze  $^1\text{MLLCT}$  (linia czerwona) oraz  $^1\text{ILCT}$  (linia zielona).

Podsumowując, energia i intensywność najniższej leżącego pasma absorpcji dla związków koordynacyjnych  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4'\text{-R-}\kappa^2\text{-terpy})]$ ,  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4\text{-R-}\kappa^2\text{-dtpy})]$  oraz  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4\text{-R-}\kappa^2\text{-dppy})]$  zależą zarówno od rodzaju podstawnika R jak i od rodzaju szkieletu triiminowego (*terpy*, *dtpy*, *dppy*). Szkielet triiminowy nie zmienia intensywności i pokroju pasma, natomiast ma spory wpływ na jego energię. Z kolei podstawnik R zmienia zarówno energię jak i intensywność najniższej leżącego pasma absorpcji. Silnie elektronodonorowe podstawniki prowadzą również do wyraźnej asymetrii najniższej energetycznego pasma absorpcji, co jest rezultatem nakładania się przejść elektronowych  $^1\text{MLLCT}$  i  $^1\text{ILCT}$ .

#### 5.4.5 Spektrofluorymetria

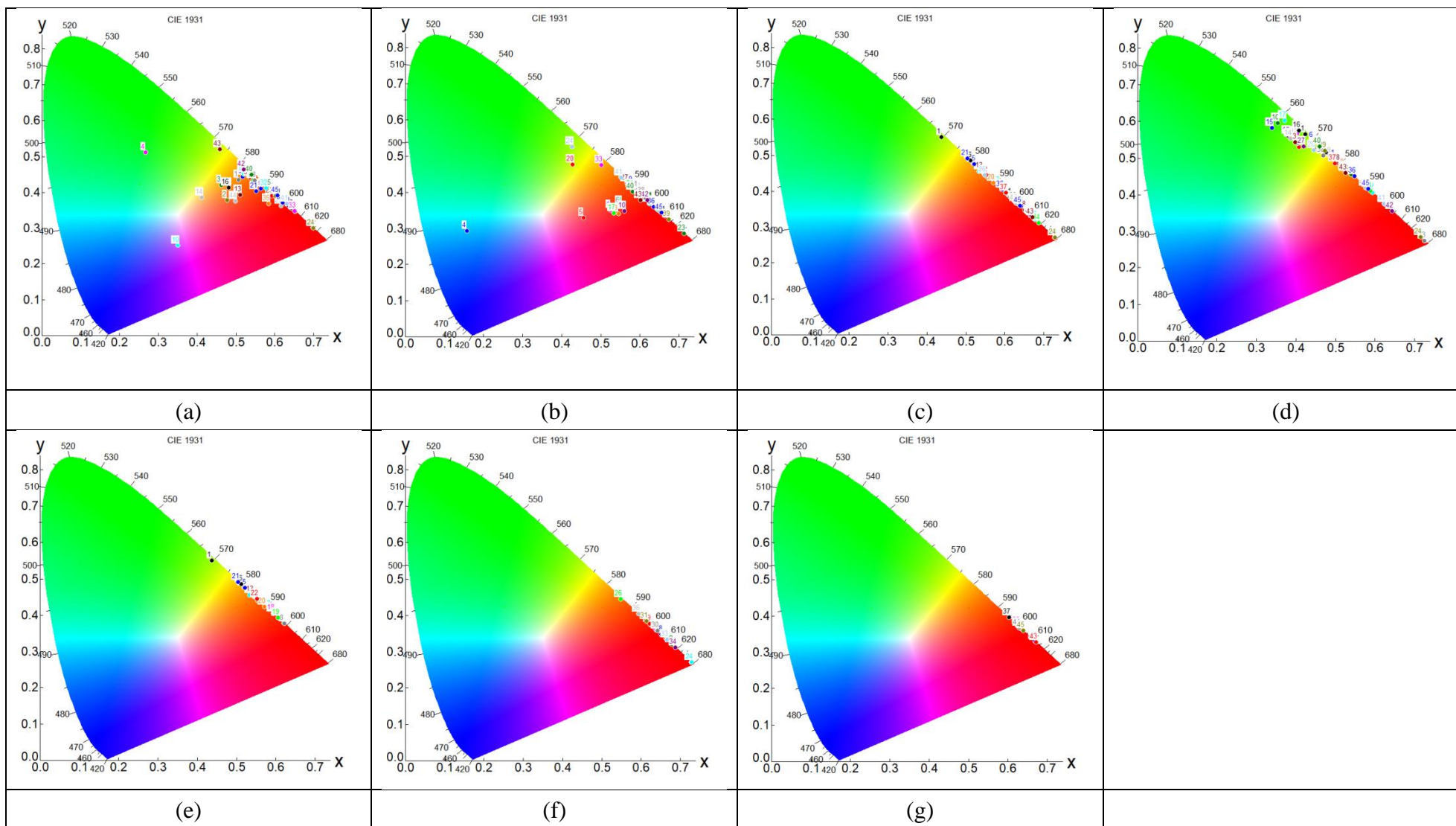
Pomiary właściwości fotoluminescencyjnych zostały wykonane dla badanych związków w roztworach MeCN i  $\text{CHCl}_3$ , cieple stałym, matrycy EtOH:MeOH (4:1, v:v) w temperaturze 77K, a także w postaci cienkiej warstwy na substracie szklanym lub blendy z polimerem PVK, PBD lub ich mieszaninie na substracie szklanym. Badanie te miały na celu określenie wpływu modyfikacji liganda triiminowego na właściwości emisyjne kompleksów karbonylowych renu(I), a także służyły wstępnej ocenie przydatności otrzymanych związków koordynacyjnych do wykorzystania w technologii OLED.



Wszystkie badane związki koordynacyjne wykazywały emisję pod wpływem wzbudzenia światłem odpowiadającym najniższemu pasmu absorpcji UV-Vis, zarówno w roztworze jak i ciele stałym oraz matrycy EtOH:MeOH (4:1, v:v) w temperaturze 77K. Dane te zebrano w Tabeli A4 w aneksie. Wykresy chromatyczności dla przykładowych grup związków przedstawiono na Rysunku 48. W roztworach MeCN i CHCl<sub>3</sub> kompleksy charakteryzowały się emisją światła o maksimum pasma w zakresie 617-784 nm. Z reguły, pasma emisji były szerokie, pozbawione struktury, co jest charakterystyczne dla przejść ze stanów wzbudzonych, których charakter dotyczy przeniesienia ładunku. Jedynie w przypadku kompleksów [Re(CO)<sub>3</sub>Cl(4-(2-(furan-2-ylo)etenilo)-dtpy)] (**23**) i [Re(CO)<sub>3</sub>Cl(4-(2,2'-bitiofen-5-ylo)-dtpy)] (**24**) emisja obejmowała dwa pasma o zbliżonej intensywności, z maksimami emisji oddalonymi o około 60 nm. Dla związków koordynacyjnych **10**, **14**, **17**, **19**, **20**, **33** i **39** obserwowano występowanie dodatkowego, słabego pasma emisji w zakresie 442-536 nm w roztworach MeCN (**10**, **14**, **17**) lub CHCl<sub>3</sub> (**19**, **20**, **33** i **39**). W porównaniu z wolnymi ligandami emisja związków koordynacyjnych w roztworach jest przesunięta bathochromowo i ma mniejszą intensywność. Zmniejszenie intensywności może być tłumaczone przez mniejszy odstęp energetyczny dla związków koordynacyjnych i szybszą relaksację nieradiacyjną zgodnie z prawem odstępu energetycznego (Energy Gap Law)<sup>49</sup>. Wydajności kwantowe emisji zazwyczaj nie przekraczają 1 %, a czasy życia wynosiły od kilku do kilkudziesięciu nanosekund, typowo dla karbonylków renu(I). Krzywe zaniku luminescencji dopasowano z wykorzystaniem jednego lub dwóch komponentów (w niektórych wypadkach trzech):

$$Fit = A + B_1 \times e^{-t/\tau_1} + B_2 \times e^{-t/\tau_2} + B_3 \times e^{-t/\tau_3},$$

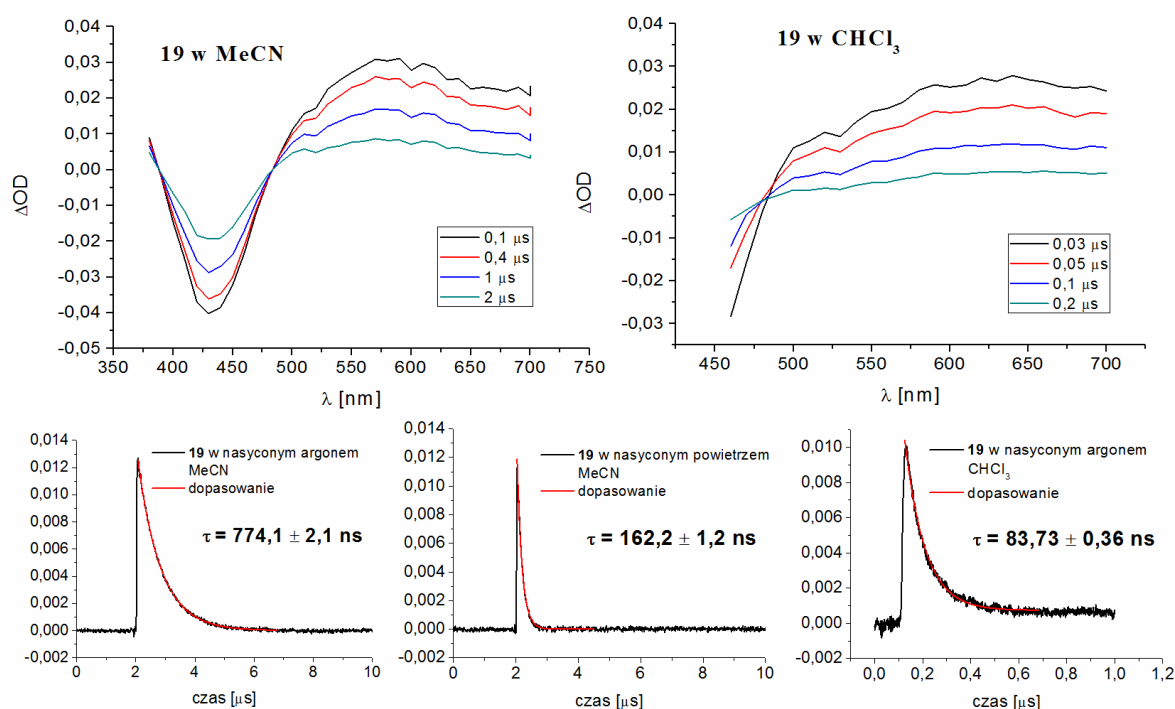
gdzie Fit – dopasowana funkcja krzywej zaniku, A – wartość tła, B – czynnik przedwykładniczy, t – czas, τ – czas życia luminescencji.



**Rysunek 48.** Wykresy chromatyczności dla związków koordynacyjnych **1-45** w roztworze MeCN (a), CHCl<sub>3</sub> (b), ciele stałym (c), matrycy EtOH:MeOH (4:1) w temperaturze 77K (d), a także w ciele stałym dla związków z ligandem opartym na szkielecie *terpy* (e), *dtpy* (f) oraz *dppy* (g).

Jak już wcześniej wspomniano w przypadku niektórych związków koordynacyjnych (**10**, **14**, **17**, **19**, **20**, **33** i **39**) można zaobserwować dodatkowe pasmo emisji w roztworze. Występowanie dwóch dobrze rozdzielonych pasm emisji może świadczyć o występowaniu dwóch stanów emisyjnych<sup>59,63–66,68,69,138–141</sup>. Odnosząc się do podobnego przypadku występującego dla związku koordynacyjnego  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{cbz}_2\text{phen})]$ <sup>66</sup> ( $\text{cbz}_2\text{phen}$  - 4,7-di(9H-karbazol-9-il)-1,10-fenantrolina) takie pasma emisji można przyporządkować fluorescencji ze stanów wzbudzonych z przeniesieniem ładunku. W przypadku przedstawionych w tej pracy związków koordynacyjnych wspomniane wysokoenergetyczne pasma emisji są przesunięte batochromowo w stosunku do pasm emisji czystego liganda, co wyklucza zanieczyszczenia śladami liganda. Czas życia dla wysokoenergetycznego pasma omawianych związków koordynacyjnych jest nieczuły na zawartość tlenu, co dodatkowo potwierdza singletowy charakter emisyjnego stanu wzbudzonego.

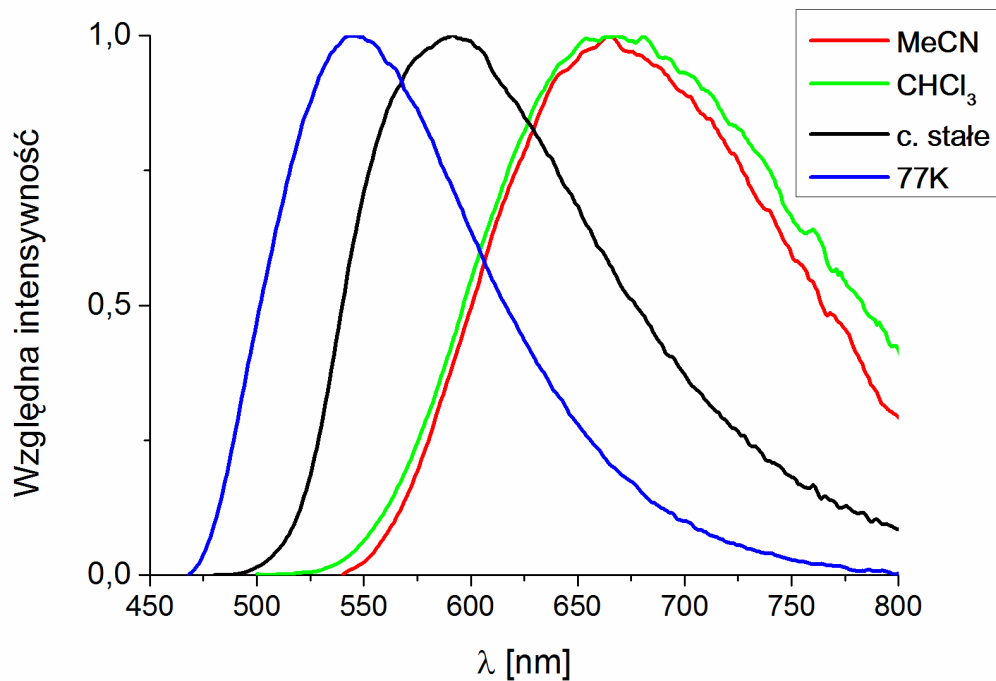
W celu potwierdzenia trypletowej natury stanów emisyjnych występujących dla pasm emisyjnych o długości fali powyżej 600 nm w roztworach MeCN oraz  $\text{CHCl}_3$  zostały wykonane pomiary absorpcji przejściowej w rozdzielczości nanosekundowej dla  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4'-(4-(\text{N-pirolidyl})\text{-fenylo})\text{-terpy})]$  (**19**), a ich rezultaty zaprezentowano na Rysunku 49. Dodatkowo pasmo rozciągające się od 480 do 700 nm jest wyraźnie oddzielone od fotowysielania z dobrze zdefiniowanym punktem izobestycznym, a repopulacja stanu absorpcyjnego jest połączona ze spadkiem dodatniego pasma absorpcji. Potwierdza to repopulację stanu singletowego z pierwszego stanu trypletowego ( $T_1 \rightarrow S_0$ ). Krzywe zaniku stanu  $T_1$  można dopasować za pomocą jednej składowej, ponadto czasy życia zawierają się w skali kilkuset nanosekund. W nasyconym argonem MeCN czas życia stanu trypletowego związku **19** wynosi 774 ns, co pozwala na zastosowanie fotosensytyzacji tlenem i wykrycie pasma należącego do singletowego tlenu ( $T_1 + {}^3\text{O}_2 \rightarrow S_0 + {}^1\text{O}_2$ ). Nasycając roztwór MeCN powietrzem atmosferycznym czas życia stanu trypletowego znacznie się zmniejszał (do 162 ns).



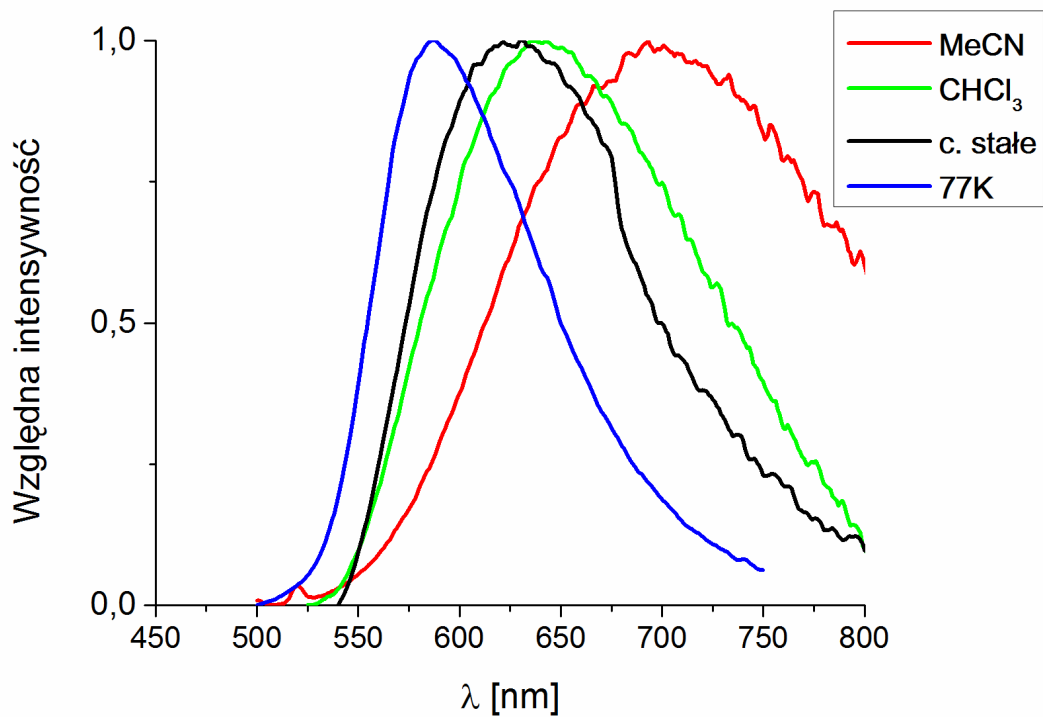
**Rysunek 49.** Widma absorpcji przejściowej UV-Vis w rozdzielczości nanosekundowej oraz czasy życia stanów wzbudzonych dla związku koordynacyjnego  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4'-(4-(\text{N-pirolidyl})\text{-fenylo})\text{-terpy})]$  (**19**) w roztworach MeCN oraz  $\text{CHCl}_3$ . Długość fali wzbudzenia wynosiła 355 nm, natomiast krzywe zaniku zostały zarejestrowane dla absorpcji 570 nm dla roztworu MeCN oraz 600 nm dla roztworu  $\text{CHCl}_3$ .

Biorąc pod uwagę wpływ rozpuszczalnika na położenie emisji, badane związki koordynacyjne można podzielić na dwie zasadnicze grupy. Dla związków wykazujących pasma absorpcji typowe dla przejść  $^3\text{MLLCT}$ , maksimum pasma emisji ma bardzo podobną wartość w obydwu rozpuszczalnikach (kompleksy **7-9**, **11-14**, **25-28** oraz **37**). Zaliczyć tu można również związek  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4-((4\text{-metoksy})\text{-fenylo})\text{-dtpy})]$  (**29**), który różni się od swoich odpowiedników opartych na szkielecie *terpy* i *dppy*. W przypadku związków cechujących się widmami absorpcji typowymi dla przejść  $^3\text{ILCT}$ , maksimum emisji w środowisku  $\text{CHCl}_3$  jest wyraźnie przesunięte hipsochromowo w stosunku do maksimum dla MeCN (**18-22**, **32-36** oraz **41-45**). Poza tym można jeszcze wyróżnić klasę pośrednią, zawierającą związki dla których obliczenia kwantowochemiczne wykazały mieszany charakter  $^3\text{MLLCT}$  i  $^3\text{ILCT}$  (**1-3**, **5**, **6**, **10**, **15-17**, **30**, **31** oraz **38-40**) – w tym przypadku solwatochromizm jest wyraźnie słabszy niż dla związków uprzednio opisanej grupy. Grupa ta jest zróżnicowana pod względem przewagi danego charakteru emisji – według obliczeń kwantowochemicznych dla związków koordynacyjnych **2**, **3**, **15** i **38** większy udział w

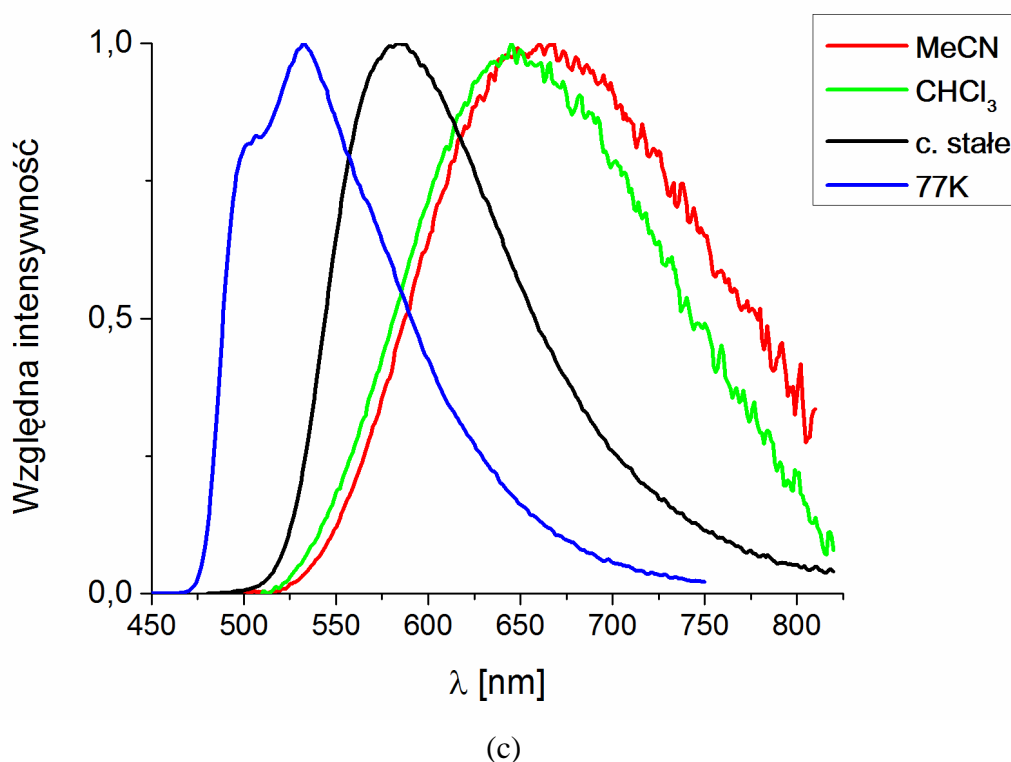
przejściu odpowiadającym za emisję ma stan wzbudzony  $^3\text{MLLCT}$ , natomiast dla kompleksów **1**, **5**, **6**, **10**, **16-17**, **30-31** i **39-40** stan wzbudzony  $^3\text{ILCT}$  (patrz rozdział 4.6). Przykładowe dane przedstawiono na Rysunku 50.



(a)

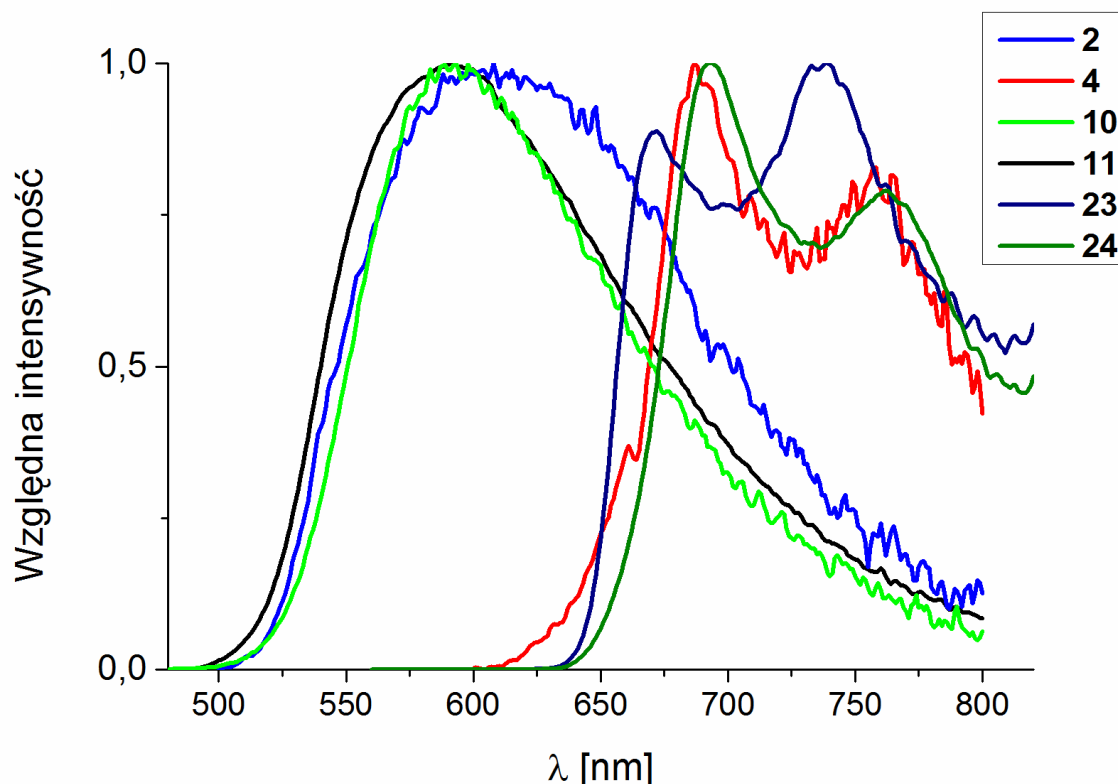


(b)



**Rysunek 50.** Widma emisji związków koordynacyjnych: a)  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4'\text{-fenylo-terpy})]$  (**11**); b)  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4'\text{-(4-(N-pirolidyl)-fenylo-terpy})]$  (**19**) oraz c)  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4'\text{-(4-metoksy-fenylo-terpy})]$  (**15**) w roztworach MeCN,  $\text{CHCl}_3$ , ciele stałym oraz w matrycy EtOH:MeOH w temperaturze 77K.

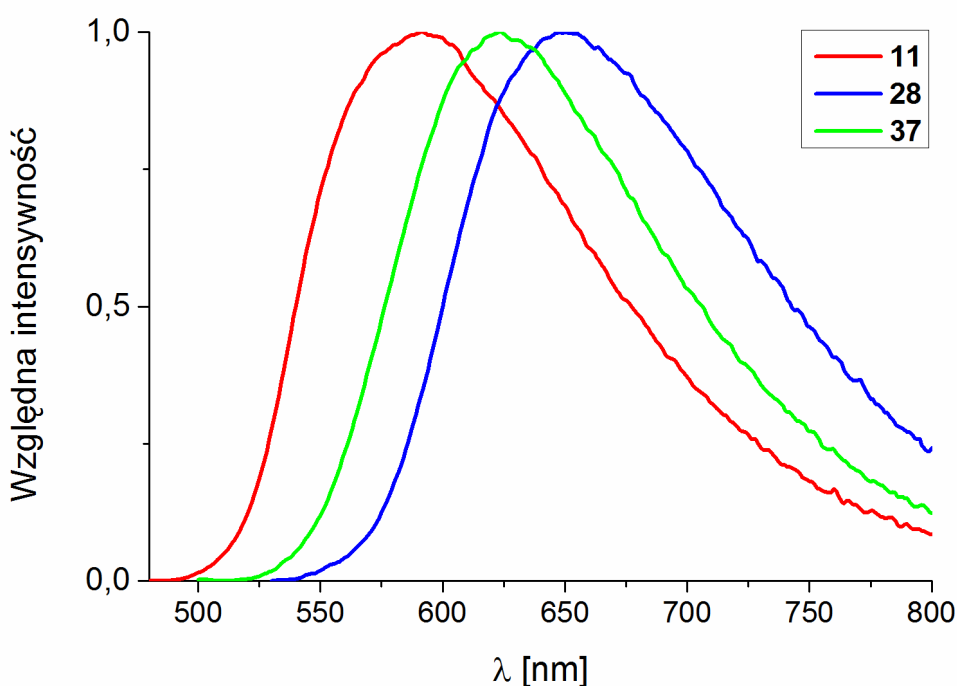
Dla próbek w ciele stałym długość fali światła wzbudzającego była przesunięta batochromowo w stosunku do roztworów i mieściła się w zakresie 425-563 nm, natomiast pasmo emisji przesunięte było hipsochromowo w stosunku do roztworu (zakres 609-756 nm), za wyjątkiem związków  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4\text{-(2-(furan-2-ylo)etenyl)-dtpy})]$  (**23**) i  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4\text{-(2,2'-bitiofen-5-ylo)-dtpy})]$  (**24**), gdzie było ono bardzo podobne do tego występującego w roztworze. Wartości czasów życia były w tym wypadku bardzo zróżnicowane w zależności od związku, zmieniając się od kilkudziesięciu nanosekund dla  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4'\text{-(4-(N-piperydylo)-fenylo-terpy})]$  (**20**) do kilkudziesięciu mikrosekund dla  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4'\text{-(6-metoksy-2-naftylo)-terpy})]$  (**17**). Wartości wydajności kwantowych były zdecydowanie większe niż w przypadku roztworów i sięgały aż do 31 %. Przesunięcie hipsochromowe można tłumaczyć poprzez usztywnienie struktury związku w ciele stałym co prowadzi do efektywnego podniesienia energii stanu wzbudzonego (rigidochromizm). Na silniejszą emisję w ciele stałym i wyższe czasy życia wpływ mogą też mieć międzycząsteczkowe oddziaływania  $\pi-\pi$  pomiędzy sąsiadującymi cząsteczkami kompleksu w sieci krystalicznej. Przykładowe widma emisji przedstawiono na Rysunku 51.



**Rysunek 51.** Przykładowe widma emisji w ciele stałym dla związków koordynacyjnych  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4'-(2\text{-furylo})\text{-terpy})]$  (**2**),  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4'-(2,2'\text{-bitiofen-5-ylo})\text{-terpy})]$  (**4**),  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4'-(\text{bisfenylo})\text{-terpy})]$  (**10**),  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4'\text{-fenylo-terpy})]$  (**11**),  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4-(2-(\text{furan-2-ylo})\text{etenilo})\text{-dtpy})]$  (**23**) oraz  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4-(2,2'\text{-bitiofen-5-ylo})\text{-dtpy})]$  (**24**).

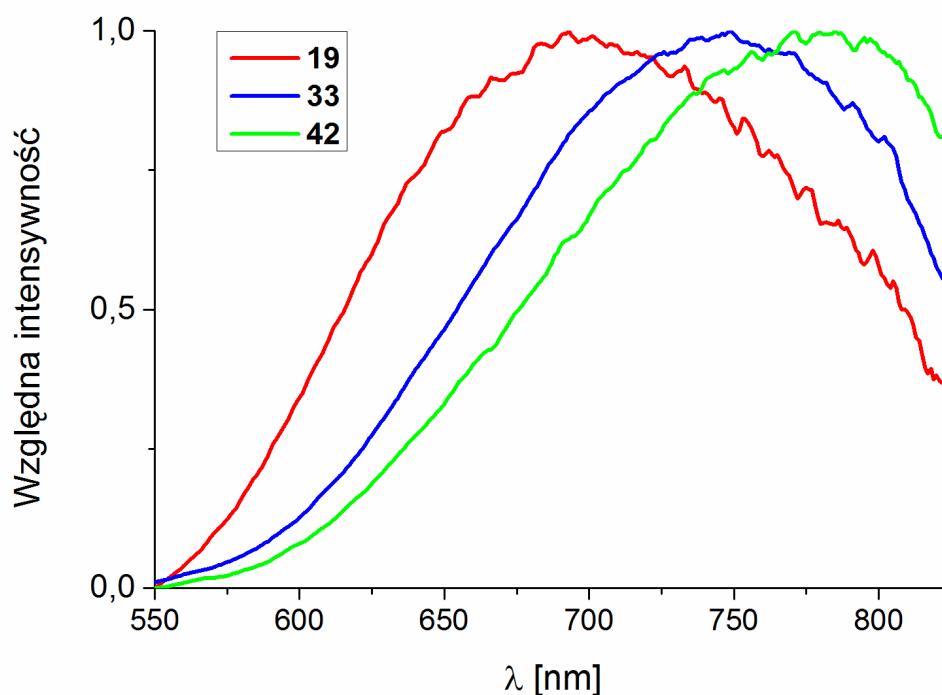
W matrycy EtOH:MeOH (4:1, v:v) w temperaturze 77K długości fali wzbudzenia były bardzo podobne do wartości dla roztworów (363-466 nm), natomiast pasma emisji były przesunięte hipsochromowo zarówno w stosunku do roztworów, jak i ciała stałego (505-632 nm). Wspomniane przesunięcie można tłumaczyć przez podniesienie energii stanu wzbudzonego poprzez usztywnienie struktury i zablokowanie możliwości relaksacji oscylacyjnej ze względu na niską temperaturę. Wyjątkiem są tu związki  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4-(2-(\text{furan-2-ylo})\text{etenilo})\text{-dtpy})]$  (**23**) i  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4-(2,2'\text{-bitiofen-5-ylo})\text{-dtpy})]$  (**24**), gdzie widmo emisji jest bardzo podobne dla tego zarejestrowanego w ciele stałym i roztworach. Ze względu na kształt pasma emisji w niskiej temperaturze kompleksy można podzielić na dwie grupy. Pierwsza z nich obejmuje związki, które wykazują szerokie i nieustrukturyzowane pasma charakterystyczne dla przejść z przeniesieniem ładunku (MLLCT), natomiast druga grupa związków charakteryzowała się pasmami ustrukturyzowanymi, sugerującymi udział przejść wewnątrz liganda (IL). Wartości czasów życia w temperaturze 77K są dość wysokie i zawierają się w przedziale od kilkudziesięciu do kilkuset mikrosekund.

W każdym środowisku (roztworze, ciele stałym czy niskiej temperaturze), dla danego rodzaju podstawnika emisja związku renu(I) zawierającego w sferze koordynacji ligand *terpy* jest wyraźnie przesunięta w kierunku krótszych fal w porównaniu do ich analogów z ligandami *dtpy* i *dppy*, podczas gdy różnice pomiędzy maksimami emisji dla związków koordynacyjnych z ligandami *dtpy* oraz *dppy* były zazwyczaj dużo mniejsze, a kierunek ich zmian był różny w zależności od typu podstawnika. Przykładowe widma emisji dla ciała stałego przedstawiono na Rysunkach 52-53.



**Rysunek 52.** Przykładowe widma emisji w ciele stałym dla związków koordynacyjnych  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4'\text{-fenylo-terpy})]$  (**11**),  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4\text{-fenylo-dtpy})]$  (**28**) i  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4\text{-fenylo-dppy})]$  (**37**), obrazujące wpływ szkieletu triiminowego na położenie maksimum pasma emisji (przesunięcie batochromowe  $\text{terpy} < \text{dppy} < \text{dtpy}$ ).





**Rysunek 53.** Przykładowe widma emisji w ciele stałym dla związków koordynacyjnych  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4'-(4-(\text{N-pirolidyl})\text{-fenylo})\text{-terpy})]$  (**19**),  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4-(4-(\text{N-pirolidyl})\text{-fenylo})\text{-dtpy})]$  (**33**) i  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4-(4-(\text{N-pirolidyl})\text{-fenylo})\text{-dppy})]$  (**42**), obrazujące wpływ szkieletu triiminowego na położenie maksimum pasma emisji (przesunięcie batochromowe *terpy* < *dtpy* < *dppy*).

Długość czasów życia w ciele stałym oraz w temperaturze 77K zazwyczaj zmniejszała się w kolejności *terpy* > *dtpy* > *dppy*. Zmian dotyczących czasów życia w roztworach oraz wydajności kwantowej nie można zaklasyfikować w tak prosty sposób, ponieważ różniły się dość znacznie w zależności od podstawnika przyłączonego do szkieletu triiminowego.

Poniżej przedstawiam szczegółową charakterystykę fotoluminescencyjną wybranych grup kompleksów renu(I). Zaobserwowanie zależności pomiędzy poszczególnymi grupami karbonylków renu(I) było możliwe dzięki przeprowadzeniu szczegółowych badań spektrofotometrycznych dla tak szerokiej gamy związków o analogicznym typie struktury.

- W przypadku związków kompleksowych z ligandami *terpy* zawierającymi podstawniki heterocykliczne (**1-6**) widma emisji w roztworach przejawiają słaby lub umiarkowany solwatochromizm, biorąc pod uwagę wszystkie badane związki koordynacyjne. Różnica pomiędzy maksimum emisji w  $\text{CHCl}_3$  a MeCN w tej grupie połączeń przyjmuje wartości z przedziału 10-41 nm. Czasy życia wynosiły od kilku do kilkudziesięciu ns, przy czym przeważnie większe ich wartości występowały w przypadku roztworów  $\text{CHCl}_3$ . Pasma emisji w ciele stałym były szerokie i nieustrukturyzowane, z wyjątkiem związków **1** i **4**. Ponadto w przypadku kompleksu **4** maksimum emisji było przesunięte batochromowo w stosunku do roztworu. Czasy

zaniku emisji zawierały się w przedziale od kilkuset ns dla związków zawierających podstawniki 2-furylowy (**2**) oraz 2-tiofenylowy (**3**) do kilkudziesięciu  $\mu$ s dla pozostałych kompleksów. Wysokie wartości wydajności kwantowej w ciecie stałym zarejestrowano dla związków z podstawnikami 2-furylowym (**2**, 7,15 %), benzo[4,5]tiofen-2-ylowym (**5**, 7,99 %) oraz etylenodiodkstyiofen-2-ylowym (**6**, 19,47%). Widma emisji w matrycy EtOH:MeOH (4:1, v:v) w temperaturze 77K dla wszystkich związków z tej grupy przejawiały strukturyzację, wskazującą na znaczący udział przejść o charakterze IL. Czasy życia dla kompleksów **1**, **4-6** odznaczały się dłuższymi czasami życia (30-178  $\mu$ s), natomiast dla **2** i **3** krótszymi (19-87  $\mu$ s).

- W grupie kompleksów Re(I) z rdzeniem *terpy* i podstawnikiem n-pirydynowym (**7-9**) maksimum pasma emisji w roztworach przesuwają się batochromowo w kolejności **8**, **7**, **9**, i w takiej samej kolejności wzrasta długość czasu życia. Pomiar w ciecie stałym wykazały odwrotne zależności. W tym wypadku maksimum pasma emisji przesunęło się batochromowo w kolejności **9**, **7**, **8**, i analogicznie do uprzedniego przypadku, w tej samej kolejności jak wzrost przesunięcia batochromowego następował wzrost długości czasów życia. Porównując wielkość wydajności kwantowej stwierdzić można, że jest ona tym większa im mniejsze jest przesunięcie batochromowe i czas życia fotoluminescencji kompleksu. W przypadku widm emisji zarejestrowanych w temperaturze 77K, maksimum emisji związków **7** i **8** występuje przy podobnej długości fali, natomiast dla związku **9** jest ono przesunięte batochromowo. Zależność dotycząca czasów życia jest taka sama jak w przypadku ciała stałego, to znaczy że zwiększają się one w kolejności **9**, **7**, **8**.
- Związki koordynacyjne Re(I) z ligandami *dtpy* podstawionymi pierścieniem n-pirydynowym (n= 2, 3 i 4; odpowiednio **25-27**) wykazują odmienne relacje we właściwościach fotoluminescencyjnych w porównaniu z ich analogami terpirydynowymi. Przesunięcie batochromowe maksimum pasma emisji w roztworach zwiększa się w kolejności **27**, **26**, **25**, a zwiększenie wartości czasów życia, w przeciwieństwie do kompleksów terpirydynowych, przejawia odwrotną zależność – **25**, **26**, **27**. Kolejną cechą odróżniającą te związki od ich terpirydynowych odpowiedników jest taka sama zależność przesunięcia maksimum pasma emisji w zależności od typu podstawnika w ciecie stałym jak w roztworze. Również taka sama zależność (kolejność **27**, **26**, **25**) dotyczy wzrostu wartości czasów życia w ciecie stałym. Analizując wydajności kwantowe w ciecie stałym stwierdzić można, że dla związków **26** i **27** są one porównywalne, ale niższe niż dla terpirydynowych

odpowiedników, natomiast w przypadku kompleksu **25** wydajność kwantowa sięga 9,21% i jest zdecydowanie większa zarówno od związków **26** oraz **27**, a także terpirydynowych analogów. W matrycy EtOH:MeOH w temperaturze 77K, maksima pasm emisji kompleksów **26** i **27** występują przy zbliżonych długościach fali, natomiast maksimum emisji związku **25** jest przesunięte batochromowo w stosunku do dwóch poprzednich. Wartość długości czasów życia, podobnie jak w przypadku roztworów, zwiększa się w kolejności **25**, **26**, **27**.

- Terpirydynowe związki koordynacyjne **10-14**, wykazujące na widmach absorpcji dominujący charakter  $^1\text{MLLCT}$ , cechowały się niewielkimi zmianami w położeniu maksimum emisji w chloroformie, a wartości czasów życia w roztworach rosły w kolejności **14**, **12**, **10**, **11**, **13**. W roztworze MeCN dla kompleksów **10** i **14** pojawiają się dodatkowe pasma z maksimum odpowiednio przy 442 nm i 516 nm. W przypadku ciała stałego maksimum pasma emisji, podobnie jak dla roztworów, występuje niemal przy tej samej długości fali, za wyjątkiem związku **14**, dla którego przesuwą się batochromowo. Wartości czasów życia dla pomiarów w ciele stałym rosną w kolejności **14**, **11**, **13**, **12**, **10**, natomiast wydajności kwantowe w szeregu **14**, **11**, **10**, **11**, **13**. Rozpatrując właściwości kompleksów w temperaturze 77K, można zauważyć podobny jak w poprzednich przypadkach prawie całkowity brak różnic w położeniu maksimum pasma emisji, za jedynym wyjątkiem – związkiem **10**. Jego widmo emisji posiada wyraźną strukturyzację, z jedną składową przesuniętą hipsochromowo w stosunku do pasm pozostałych kompleksów, natomiast drugą występującą w zakresie obserwowanym dla pozostałych związków tej grupy. Dla tych związków wartość czasów życia rośnie w kolejności **14**, **13**, **12**, **11**, **10**. Na szerszy komentarz zasługuje w tej grupie związek z podstawnikiem bifenylowym (**10**). Charakteryzuje się on strukturyzacją widma emisji w 77K, a także najwyższymi czasami życia w ciele stałym i temperaturze 77K. Ponadto czas życia w niskotemperaturowej matrycy EtOH:MeOH jest przynajmniej 10 razy większy niż dla pozostałych związków koordynacyjnych, co świadczy o odmiennym charakterze stanu wzbudzonego. Na tle innych związków tej grupy wyróżnia się też związek koordynacyjny Re(I) z podstawnikiem 2,4-difluorofenylowym (**14**). Pomimo tego, że jego emisja przypada na zakres obserwowany dla pozostałych kompleksów **11-13**, to wartości czasów życia w roztworze, ciele stałym, niskiej temperaturze, a także wydajność kwantowa w ciele stałym, są najniższe ze wszystkich związków w tej serii.

- W przypadku związku  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4'\text{-fenylo-terpy})]$  (**11**) oraz ich odpowiedników z ligandami *dtpy* (**28**) oraz *dppy* (**37**) obserwuje się brak bądź bardzo słaby solwatochromizm, szerokie i nieustrukturyzowane pasma emisji w rozpuszczalnikach, ciele stałym i temperaturze 77K, a także niskie wydajności kwantowe w ciele stałym. Maksima emisji dla kompleksów **28** i **37** występują przy zbliżonych wartościach długości fali, ale są wyraźnie przesunięte batochromowo w stosunku do maksimum dla związku **11**. Wyjątkiem są tu jedynie wyniki dla ciała stałego, gdzie maksimum emisji dla  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4\text{-fenylo-dtpy})]$  (**28**) występuje przy długości fali dłuższej o 27 nm od  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4\text{-fenylo-dppy})]$  (**37**). Czasy życia w roztworach dla związków **28** i **37** zmniejszają się nieznacznie w stosunku do związku **11**, natomiast w przypadku ciała stałego zależność jest odwrotna – dla związku **11** czas życia wynoszą 30 i 95 ns, natomiast dla **28** – 68 i 206 ns, oraz dla **37** – 76 i 214 ns. Czasy życia w temperaturze 77K wynoszą kilka  $\mu\text{s}$ . Zmiana pierścieni bocznych szkieletu triiminowego zwiększa dłuższą składową czasu życia z 6  $\mu\text{s}$  dla kompleksu **11** do 9  $\mu\text{s}$  dla **28** oraz 11  $\mu\text{s}$  dla **37**, jednak znacznie zmniejsza jej wkład procentowy do krzywej zaniku luminescencji. Zmiana szkieletu *terpy* (**11**) na szkielet *dtpy* (**28**) zwiększa wydajność kwantową luminescencji w ciele stałym, z kolei dla związku koordynacyjnego ze szkieletem triiminowym opartym na *dtpy* (**37**) wydajność kwantowa spada.
- Dla grupy związków z podstawnikami zawierającymi elektronodonorową grupę metoksy analizę warto rozpocząć od porównania kompleksów z podstawnikiem 4-metoksyfenylowym (**15**, **29**, **38**) z opisanymi w poprzednim punkcie kompleksami, w których podstawnikiem jest sam pierścień fenyłowy (**11**, **28**, **37**). Wprowadzenie elektronodonorowej grupy metoksy przesunęła hipsokromowo maksima emisji badanych związków o 5-35 nm, a jedynie w przypadku widma emisji w ciele stałym dla związku **38** występuje przesunięcie batochromowe o 5 nm. Kompleksy **15** i **38** wykazywały silniejszy solwatochromizm w roztworach od swoich odpowiedników bez grupy metoksy, a kompleks **29** – słabszy. Dla związku koordynacyjnego **15** w temperaturze 77K widmo emisji cechuje się strukturyzacją. Czasy życia w roztworach, ciele stałym i w temperaturze 77K były przeważnie dłuższe w stosunku do kompleksów bez grup metoksy, za wyjątkiem czasów życia dla związku **15** w  $\text{CHCl}_3$ , związku **29** w ciele stałym oraz związku **38** w temperaturze 77K. Bardzo obiecujące jest zwiększenie wydajności kwantowej w ciele stałym. Po wprowadzeniu grupy metoksy – wzrosła ona do 31 % dla kompleksu **15**, do 6 % dla kompleksu **29** oraz do 9 % dla kompleksu **38**. Związki koordynacyjne **16**, **17**, **30**, **31**, **39** i **40** zawierające

ligandy triiminowe z podstawnikami o większym stopniu aromatyczności (4-metoksy-1-naftyłowy oraz 6-metoksy-2-naftyłowy) wykazywały przeważnie słaby solwatochromizm, dość podobne lub nieznacznie przesunięte batochromowo maksima pasm emisji, strukturyzację widma emisji w temperaturze 77K, zmniejszenie czasów życia w roztworach i ciele stałym oraz zwiększenie czasów życia w temperaturze 77K w porównaniu do kompleksów z podstawnikiem 4-metoksyfenyłowym (**15**, **29**, **38**). Wyjątkiem są tutaj związki koordynacyjne oparte na szkielecie terpirydynowym (**16** i **17**), dla których czasy życia w roztworze MeCN oraz w ciele stałym zwiększyły się w stosunku do kompleksu **15** (czas życia w ciele stałym osiągał nawet 51  $\mu$ s w przypadku kompleksu **17**). Ponadto we wszystkich przypadkach wydajność kwantowa w ciele stałym dla związków z podstawnikami 4-metoksy-1-naftyłowymi (**16**, **30**, **39**) oraz 6-metoksy-2-naftyłowymi (**17**, **31**, **40**) była niższa niż dla ich odpowiedników z podstawnikami 4-metoksyfenyłowymi (**15**, **29**, **38**).

- W przypadku wprowadzenia podstawników zawierających silnie elektronodonorową grupę opartą na atomie azotu, związki koordynacyjne (**18-22**, **32-36**, **41-45**) cechowały się przeważnie przesunięciem batochromowym maksimum pasma emisji w MeCN, ciele stałym i temperaturze 77K oraz przesunięciem hipsochromowym w przypadku roztworu CHCl<sub>3</sub>, jeśli porównać je do odpowiedników zawierających sam pierścień fenyłowy jako podstawnik (**11**, **28**, **37**). Zmiany dotyczące roztworów wiążą się z występowaniem silnego solwatochromizmu dla wielu związków tej grupy – różnice pomiędzy położeniem maksimum pasma emisji w roztworach MeCN i CHCl<sub>3</sub> wynoszą od 7 do 91 nm. Ponadto związki koordynacyjne oparte na szkielecie *terpy* i *dppy* wykazują silniejszy solwatochromizm od związków opartych na szkielecie *dtpy*. Przesunięcie hipsochromowe maksimum emisji w roztworze CHCl<sub>3</sub> można tłumaczyć destabilizacją stanu wzbudzonego <sup>3</sup>MLLCT poprzez wprowadzenie podstawnika o silnych właściwościach elektronodonorowych, co efektywnie zwiększa jego poziom energetyczny. W tym wypadku stan wzbudzony <sup>1</sup>ILCT uzyskany wskutek absorpcji najprawdopodobniej przechodzi w stan wzbudzony <sup>3</sup>MLLCT. Transfer energii może zachodzić przez stan <sup>1</sup>MLLCT, który posiada podobną energię do najniżej leżących stanów <sup>1</sup>ILCT. Transfer energii ze stanu <sup>3</sup>MLLCT do niżej leżącego stanu <sup>3</sup>ILCT jest również możliwy, na co wskazują wcześniejsze badania dotyczące kompleksów z ligandami zawierającymi silnie elektronodonorowe podstawniki<sup>59,63–66,68,69,138–141</sup>. Przesunięcie batochromowe w roztworze MeCN sugeruje natomiast raczej przeważający udział charakteru <sup>3</sup>ILCT. Czasy życia fotoluminescencji dla związków

po wprowadzeniu elektronodonorowej grupy zawierającej azot zdecydowanie się zwiększały, z wyjątkiem wyników dla roztworu MeCN, gdzie czasy życia zazwyczaj malały, albo pojawiały się dwie lub trzy składowe krzywe zaniku, z których jedna była niska (do kilku ns), a pozostałe zdecydowanie większe (aż do 490 ns dla kompleksu **32**). Krzywe zaniku zarówno w roztworach, jak i w ciele stałym oraz temperaturze 77K zawierały zazwyczaj więcej niż jedną składową, co może wskazywać na bardziej złożony mechanizm fotoluminescencji. Największe wartości czasów życia w roztworze MeCN wykazywały związki koordynacyjne oparte na szkielecie *dtpy* (**32-36**), natomiast w roztworach CHCl<sub>3</sub>, ciele stałym i temperaturze 77K – zazwyczaj te oparte na szkielecie *terpy* (**18-22**). W porównaniu z kompleksami [Re(CO)<sub>3</sub>Cl(4'-fenylo-*terpy*)] (**11**), [Re(CO)<sub>3</sub>Cl(4-fenylo-*dtpy*)] (**28**) i [Re(CO)<sub>3</sub>Cl(4-fenylo-*dppy*)] (**37**) wydajności kwantowe w ciele stałym po wprowadzeniu elektronodonorowej grupy zawierającej azot zmniejszały się dla związków koordynacyjnych zawierających pochodne *dtpy*, zwiększały dla tych opartych na szkielecie *dppy*, oraz zwiększały lub zmniejszały się dla kompleksów ze szkieletem *terpy* w zależności od podstawnika. Najwyższą wydajność kwantową w tej grupie stwierdzono dla terpirydynowego karbonylku renu(I) z podstawnikiem 4-(N-morfolinylo)-fenylowym (związek **21**) – 8,67 %. Dla prawie wszystkich kompleksów opartych na szkielecie *dtpy* (**32, 34, 35 i 36**) widma emisji w ciele stałym wykazywały strukturyzację, która cechowała się dwoma maksimami, z których pierwsze jest przesunięte hipsochromowo w stosunku do roztworu, natomiast drugie, jest nieznacznie przesunięte hipsochromowo lub batochromowo. Profile widm emisji w temperaturze 77K są szerokie i nieustrukturyzowane, z wyjątkiem związków z podstawnikami 4-(difenyloamino)-fenyłowymi (**22, 36, 45**), dla których pojawia się strukturyzacja.

W celu oszacowania przydatności przedstawionych w pracy związków koordynacyjnych jako materiałów do wytwarzania urządzeń OLED przeprowadzono również badania właściwości fotoluminescencyjnych kompleksów w postaci cienkich filmów oraz jako blendy w matrycy PVK oraz PVK:PBD. Maksima emisji dla tak przygotowanych związków koordynacyjnych były przesunięte hipsochromowo w stosunku do maksimów emisji w ciele stałym, z wyjątkiem związku koordynacyjnego **16**.

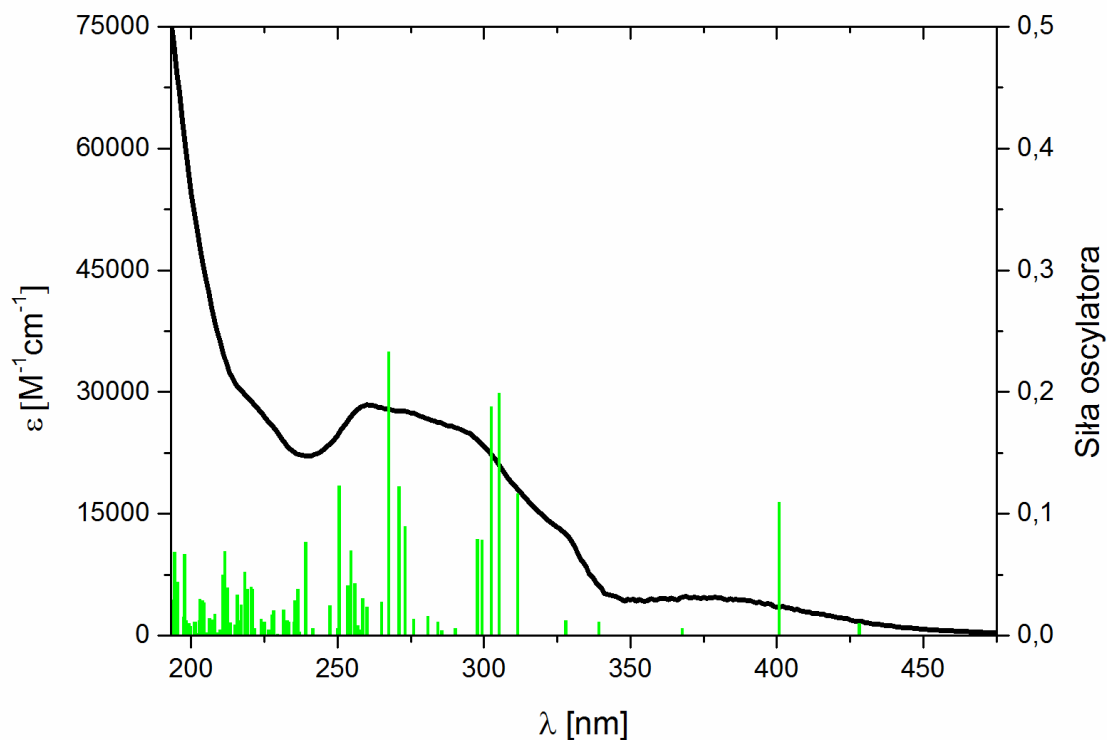
#### 5.4.6 Obliczenia DFT

W celu dokładniejszego określenia natury stanów wzbudzonych przeprowadzone zostały obliczenia kwantowo-chemiczne. Wspomnianych obliczeń dokonano we Wrocławskim Centrum Sieciowo-Superkomputerowym (<http://www.wcss.wroc.pl>) w ramach grantu obliczeniowego nr 18. Zastosowanie metod teoretycznych jest bardzo użyteczne dla zrozumienia procesów zachodzących podczas wzbudzenia oraz emisji związków koordynacyjnych. Wykorzystanie obliczeń za pomocą teorii funkcjonałów gęstości (DFT) oraz czasowo-zależnej teorii funkcjonałów gęstości (TD-DFT) pozwala na dość precyzyjne określenie natury stanu wzbudzonego, energii orbitali molekularnych, czy też przyporządkowanie przejść elektronowych poszczególnym pasmom widma absorpcyjnego, a nawet emisyjnego (co jest jednak obarczone większym błędem). Metoda DFT i TD-DFT ma jednak swoje ograniczenia, związane z doбором odpowiednich baz funkcyjnych i funkcjonałów, a także odwzorowaniem wpływu rozpuszczalnika. W przypadku badanych przeze mnie układów zastosowanie funkcjonału PBE1PBE oraz bazy def2-TZVP dla atomów renu oraz def2-TZVP dla pozostałych atomów gwarantowało dobre odzwierciedlenie wyników eksperymentalnych. Porównanie parametrów strukturalnych oraz dopasowania przejść elektronowych dla przykładowych związków koordynacyjnych zostało przedstawione w Tabeli 9 oraz na Rysunkach 54-55. Związki te reprezentują grupy o odmiennych charakterach najniżej leżącego pasma absorpcji – odpowiednio <sup>1</sup>MLLCT oraz <sup>1</sup>ILCT. Pełne porównanie eksperymentalnych i teoretycznych parametrów strukturalnych dla związków koordynacyjnych, dla których otrzymano struktury krystaliczne, znajduje się w aneksie w Tabeli A1.

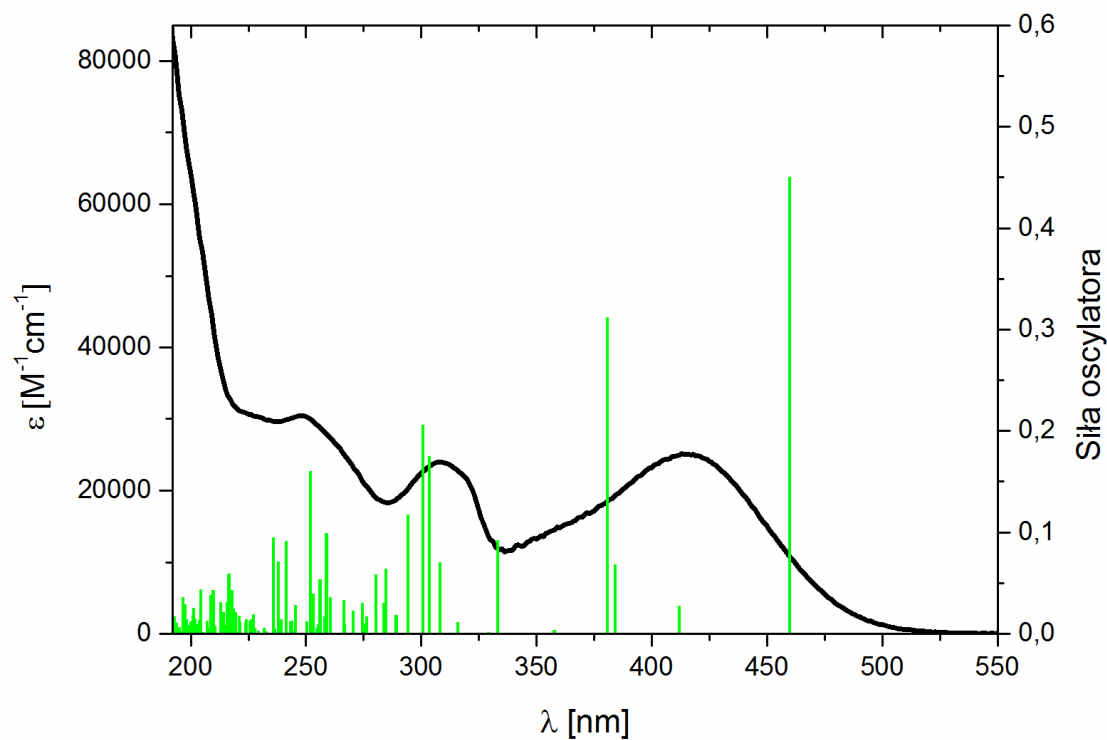
**Tabela 9.** Zestawienie eksperymentalnych i teoretycznych parametrów geometrycznych dla związków koordynacyjnych  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4'\text{-fenylo-terpy})]$  (**11**) oraz  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4'\text{-(4-(N-pirolidyl)-Ph)-terpy})]$  (**19**).

	<b>11</b>		<b>19</b>	
	eksperymentalne	teoretyczne	eksperymentalne	teoretyczne
<b>Długości wiązań [Å]</b>				
Re(1)–C(1)	1,941(8)	1,923	1,915(5)	1,922
Re(1)–C(2)	1,887(6)	1,906	1,895(7)	1,907
Re(1)–C(3)	1,882(9)	1,901	1,889(5)	1,900
Re(1)–N(1)	2,179(5)	2,179	2,170(3)	2,180
Re(1)–N(2)	2,223(5)	2,239	2,204(4)	2,234
Re(1)–Cl(1)	2,4862(17)	2,499	2,4904(12)	2,501
C(1)–O(1)	1,136(9)	1,149	1,159(5)	1,150
C(2)–O(2)	1,161(7)	1,152	1,157(6)	1,152
C(3)–O(3)	1,157(9)	1,155	1,160(6)	1,156
<b>Kąty pomiędzy wiązaniami [°]</b>				
C(2)–Re(1)–C(1)	87,4(3)	85,88	86,3(2)	85,85
C(3)–Re(1)–C(1)	88,8(3)	89,94	87,4(2)	89,83
C(3)–Re(1)–C(2)	86,9(3)	88,55	90,3(2)	88,53
C(1)–Re(1)–N(1)	174,6(2)	174,96	176,24(18)	175,10
C(2)–Re(1)–N(1)	96,1(2)	97,33	96,49(19)	97,41
C(3)–Re(1)–N(1)	95,6(3)	94,02	95,07(17)	93,91
C(1)–Re(1)–N(2)	101,7(2)	102,09	102,70(17)	102,11
C(2)–Re(1)–N(2)	170,3(3)	170,07	168,85(17)	170,14
C(3)–Re(1)–N(2)	96,4(2)	97,30	96,58(19)	97,23
N(1)–Re(1)–N(2)	74,58(17)	74,33	74,25(13)	74,29
C(1)–Re(1)–Cl(1)	91,5(2)	91,72	93,57(14)	91,93
C(2)–Re(1)–Cl(1)	93,5(2)	92,18	91,36(18)	92,05
C(3)–Re(1)–Cl(1)	179,5(2)	178,24	178,09(16)	178,18
N(1)–Re(1)–Cl(1)	84,09(13)	84,30	83,86(10)	84,31
N(2)–Re(1)–Cl(1)	83,14(13)	81,76	81,61(9)	81,96





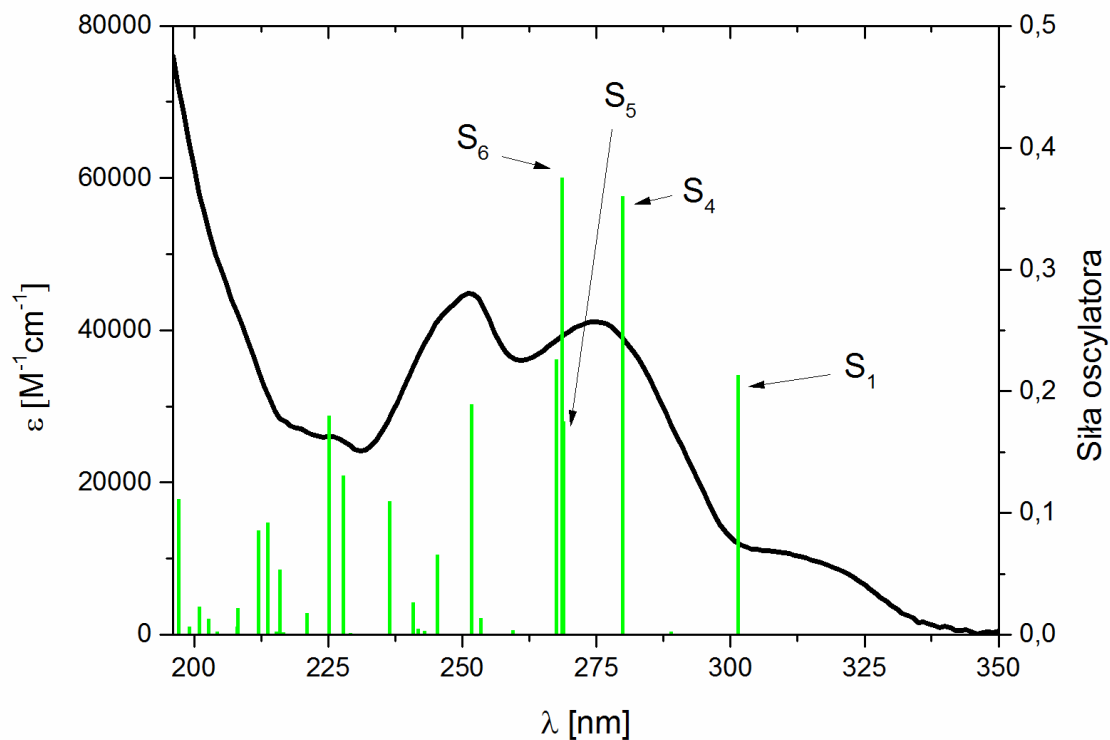
**Rysunek 54.** Porównanie eksperymentalnego widma absorpcyjnego w MeCN oraz wyznaczonych teoretycznie przejść elektronowych (funkcjonał PBE1PBE, baza def2-TZVPD/def2-TZVP, rozpuszczalnik MeCN) dla związku koordynacyjnego  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4'\text{-fenylo-terpy})]$  (**11**).



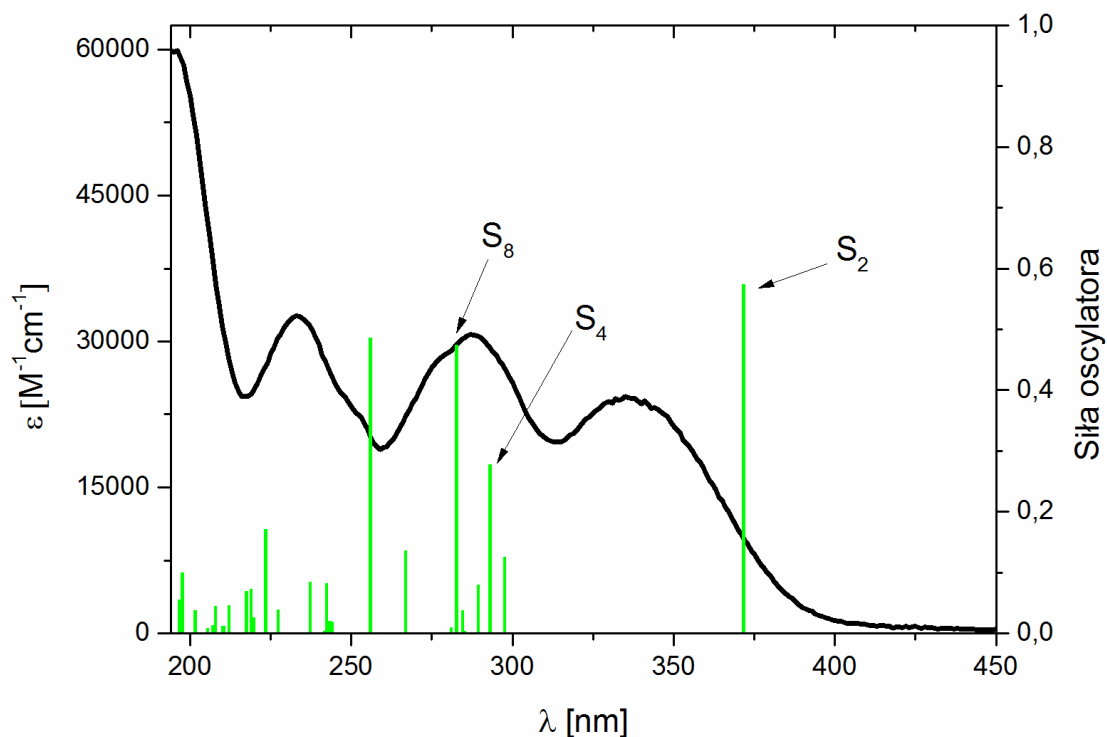
**Rysunek 55.** Porównanie eksperymentalnego widma absorpcyjnego w MeCN oraz wyznaczonych teoretycznie przejść elektronowych (funkcjonał PBE1PBE, baza def2-TZVPD/def2-TZVP, rozpuszczalnik MeCN) dla związku koordynacyjnego  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4'\text{-(4-(N-pirolidyl)-Ph)-terpy})]$  (**19**).

Dla kompleksów z ligandami podstawionymi grupami silnie elektronodonorowymi, w przypadku których najniżej energetyczne pasmo przyporządkowano wstępnie przejściom o charakterze  $^1\text{ILCT}$  (patrz rozdział 4.4), można zaobserwować przesunięcie batochromowe pasma obliczonego w stosunku do położenia najniższego energetycznie pasma eksperymentalnego. Podobna sytuacja ma miejsce również w przypadku widm absorpcyjnych wolnych ligandów. W celu pokazania że wyniki obliczeń kwantowochemicznych odpowiadają rzeczywistej naturze przejść elektronowych, chociaż nie odtwarzają całkowicie zależności ilościowych, przeprowadzono dodatkowe obliczenia. Do dokładniejszej analizy zostały wykorzystane ligandy 4'-Ph-*terpy* oraz 4'-(N-pirolidylo-Ph)-*terpy*. Są one dobrymi reprezentantami dwóch grup związków o odmiennych właściwościach stanu wzbudzonego. Najniżej leżące pasma absorpcji ligandu 4'-Ph-*terpy* przejawiają charakter  $\pi_{\text{terpy}} \rightarrow \pi_{\text{terpy}}^*$ , a dla odpowiadającego kompleksu **11** – charakter  $^1\text{MLLCT}$ . Z kolei wspomniane pasma dla ligandu 4'-(N-pirolidylo-Ph)-*terpy* mają charakter przejścia z przeniesieniem ładunku wewnątrz cząsteczki (ICT – Intramolecular Charge Transfer), a dla odpowiadającego kompleksu **19** – charakter  $^1\text{ILCT}$ .

Dla ligandu 4'-Ph-*terpy* najniżej leżące przejście elektronowe (oznaczone jako  $S_1$ ) cechuje się mocą oscylatora (0,2131) i charakterem  $\pi_{\text{terpy}} \rightarrow \pi_{\text{terpy}}^*$ . Następne przejścia elektronowe mające znaczący udział w widmie absorpcyjnym to  $S_4$ ,  $S_5$  oraz  $S_6$ , z siłą oscylatora odpowiednio 0,3599, 0,1751 i 0,3754. Ich charakter to kolejno  $\pi_{\text{terpy}} \rightarrow \pi_{\text{terpy}}^*/\pi_{\text{R}}^*$ ,  $\pi_{\text{terpy}}/\pi_{\text{R}} \rightarrow \pi_{\text{terpy}}^*/\pi_{\text{R}}^*$ , a także  $\pi_{\text{terpy}}/\pi_{\text{R}} \rightarrow \pi_{\text{terpy}}^*$ . Sytuacja zmienia się w przypadku ligandu 4'-(N-pirolidylo-Ph)-*terpy*, gdy do grupy fenyłowej zostaje wprowadzony silnie elektronodonorowy podstawnik N-pirolidylofenylowy. Dla tego związku przejście elektronowe  $S_1$  cechuje się bardzo małą siłą oscylatora (0,0002) i ma charakter  $\pi_{\text{R}} \rightarrow \pi_{\text{terpy}}^*/\pi_{\text{R}}^*$ , natomiast przejście  $S_2$  wykazujące bardzo dużą siłę oscylatora (0,5734) ma charakter  $\pi_{\text{R}} \rightarrow \pi_{\text{terpy}}^*$ . Charakter przejść  $S_4$  i  $S_8$  jest podobny do tego, jaki występuje w przypadku najniżej leżącego pasma absorpcji liganda 4'-Ph-*terpy* ( $\pi_{\text{terpy}} \rightarrow \pi_{\text{terpy}}^*/\pi_{\text{R}}^*$  oraz  $\pi_{\text{terpy}} \rightarrow \pi_{\text{terpy}}^*$ ), podobnie jak ich energia. Dane dotyczące powyższych rozważań zostały przedstawione na Rysunkach 56-57.

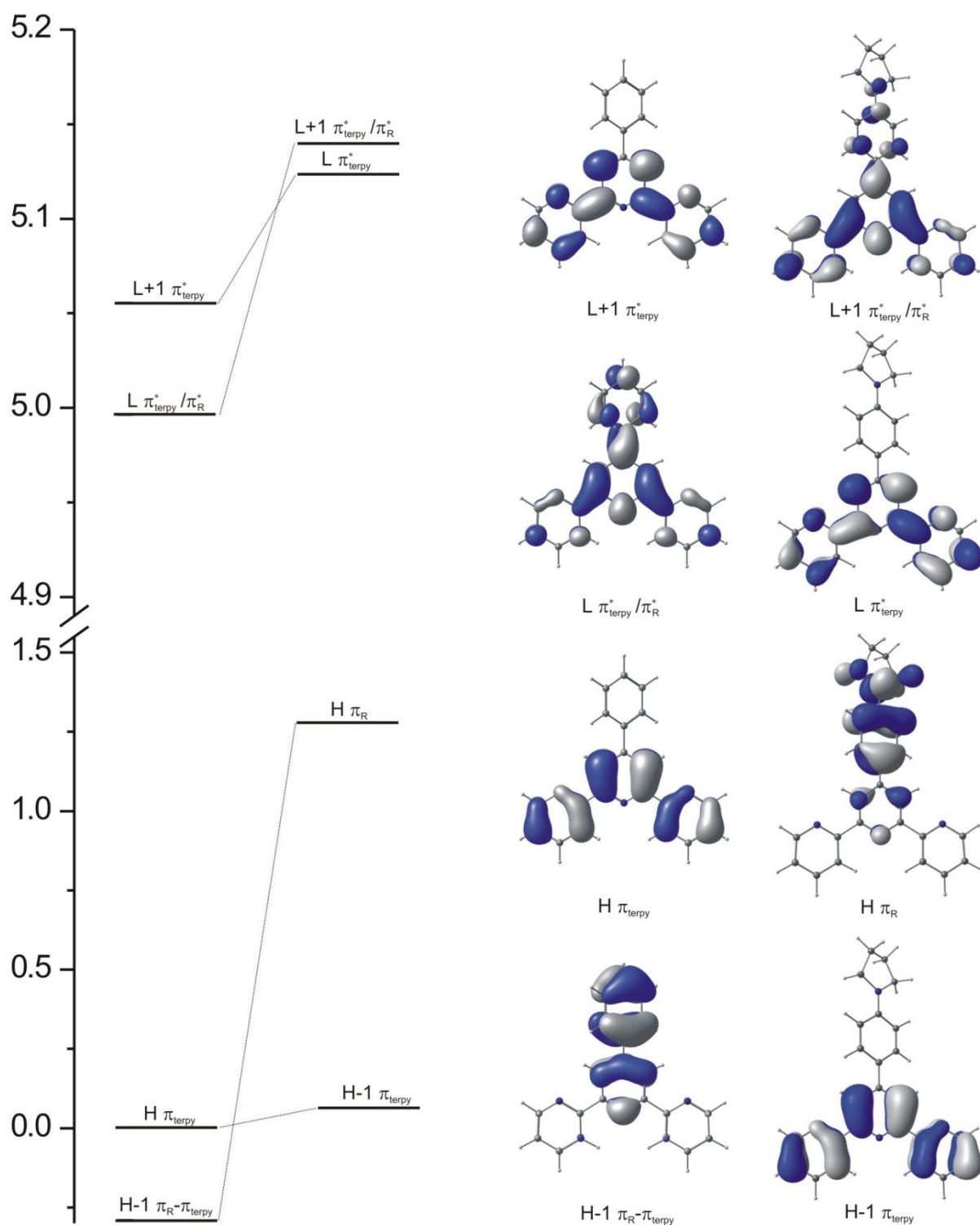


**Rysunek 56.** Porównanie eksperymentalnego widma absorpcyjnego w MeCN oraz wyznaczonych teoretycznie przejść elektronowych (funkcjonał PBE1PBE, baza def2-TZVPD/def2-TZVP, rozpuszczalnik MeCN) dla liganda 4'-Ph-terpy.



**Rysunek 57.** Porównanie eksperymentalnego widma absorpcyjnego w MeCN oraz wyznaczonych teoretycznie przejść elektronowych (funkcjonał PBE1PBE, baza def2-TZVPD/def2-TZVP, rozpuszczalnik MeCN) dla liganda 4'-(4-(N-pirolidyl)-Ph)-terpy.

Graniczne orbitale molekularne przedstawione na Rysunku 58 bardzo dobrze obrazują opisane zmiany charakteru oraz struktury elektronowej. Orbital HOMO liganda 4'-Ph-terpy jest zlokalizowany głównie na szkielecie terpirydynowym, natomiast HOMO-1 na podstawniku fenyłowym i częściowo na centralnym pierścieniu pirydynowym terpirydyny. LUMO oraz LUMO+1 są natomiast antywiązącymi orbitalami  $\pi^*$ . Pierwszy z nich jest częściowo zdelokalizowany na całej strukturze liganda, z kolei drugi jest zlokalizowany na szkielecie terpirydynowym. W przypadku liganda 4'-(4-(N-pirolidylo)-Ph)-terpy następuje odwrócenie kolejności orbitali. Orbital HOMO jest w większości zlokalizowany na podstawniku N-pirolidylofenyłowym, natomiast HOMO-1 na szkielecie terpirydynowym. Ponadto ze względu na antywiązącą kombinację orbitalu  $\pi$  grupy fenyłowej i orbitalu  $p_N$  azotu, energia HOMO liganda 4'-(4-(N-pirolidylo)-Ph)-terpy jest zdecydowanie większa niż energia HOMO liganda 4'-Ph-terpy. Dla orbitali LUMO i LUMO+1 zachodzi podobne odwrócenie zależności energetycznych.

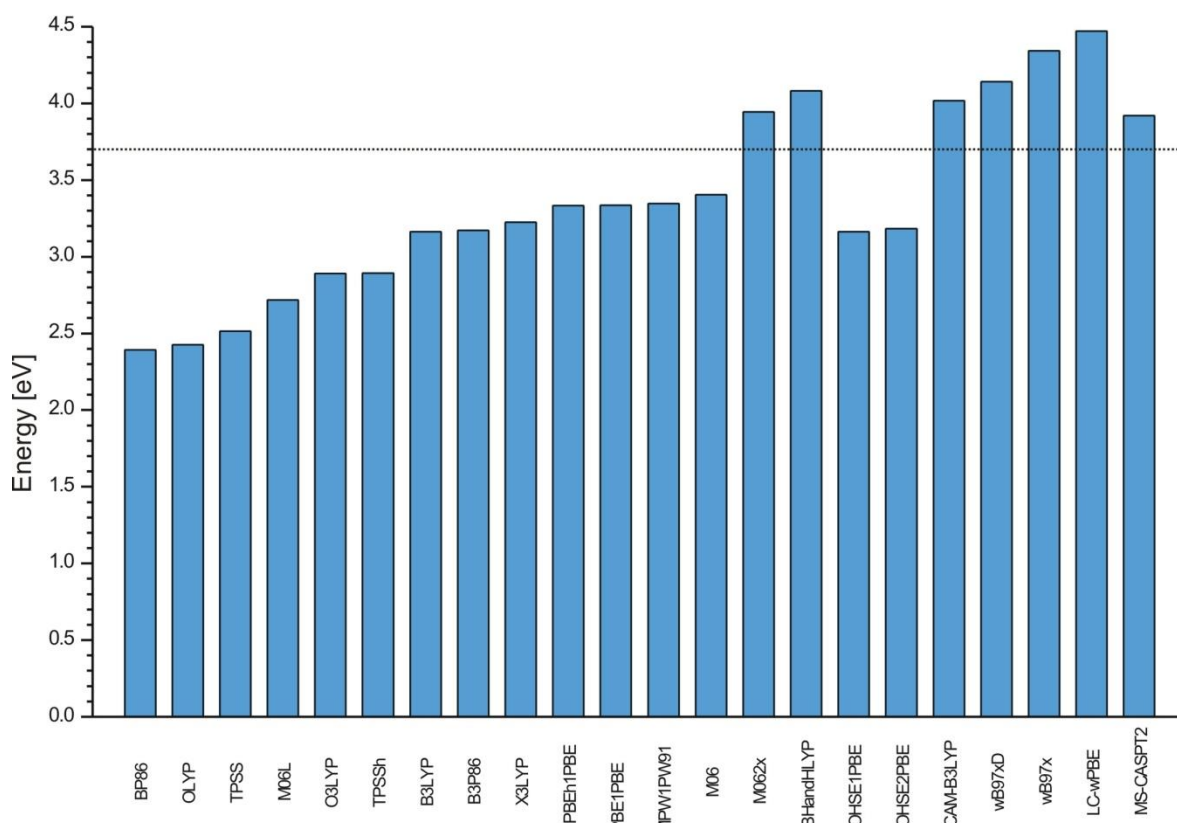


**Rysunek 58.** Energia i profile granicznych orbitali molekularnych dla ligandów 4'-Ph-terpy i 4'-(N-pirolidyl-Ph)-terpy. Obliczenia prowadzone z wykorzystaniem funkcjonału PBE1PBE, baz def2-TZVPD/def2-TZVP oraz w środowisku MeCN.

Podsumowując, najniższe leżące pasmo absorpcyjne w przypadku związku 4'-Ph-terpy związane jest głównie ze stanem  $S_1$ , a charakter przejścia obejmuje lokalne wzbudzenie i

częściowe przeniesienie ładunku ze szkieletu terpirydynowego na podstawnik fenyłowy. Dla ligandu 4'-(N-pirolidylo-Ph)-terpy wspomniane pasmo zależy głównie od stanu  $S_2$ , natomiast jego charakter to typowe przeniesienie ładunku z podstawnika N-pirolidylofenylowego na szkielet terpirydynowy. Bardzo podobne zależności występowały dla pozostałych ligandów zastosowanych do otrzymania badanych w tej pracy związków koordynacyjnych, również w przypadku szkieletów *dtpy* i *dppy*.

Powszechnie przyjmuje się, że energie wzbudzeń z przeniesieniem ładunku są dość często mocno niedoszacowane, kiedy do obliczeń używa się standardowych lokalnych funkcjonałów wymiennie-korelacyjnych. W celu zweryfikowania poprawności metody przeprowadzono testy dotyczące stanu  $S_2$  w ligandzie 4'-(N-pirolidylo-Ph)-terpy. Jego energia została obliczona za pomocą funkcjonałów opartych o uogólnione przybliżenie gradientowe (GGA – Generalized Gradient Approximation), hybrydowych wymiennie-korelacyjnych oraz wymiennie-korelacyjnych rozdzielonych dalekozasięgowo (LRS – Long-Range Separated). Wyniki testu zostały przedstawione na Rysunku 59. Można zauważyć, że czyste funkcjonały GGA niedoszacowują energię drugiego stanu wzbudzonego (średnia różnica pomiędzy wartościami obliczonymi a eksperymentalnymi to około 1,18 eV). Hybrydowe funkcjonały wymiennie-korelacyjne również obarczone są niedoszacowaniem, jednak jest ono zdecydowanie niższe (średnia różnica 0,50 eV). Wyjątkiem są tutaj funkcjonały M062x oraz BHandHLYP, które przeszacowują energię. Z kolei funkcjonały LRS w większości przeszacowują energię stanu  $S_2$  (średnio o 0,55 eV), z wyjątkiem OHSE1PBE i OHSE2PBE, które ją niedoszacowują. Przeprowadzone testy sugerują, że większość dostępnych hybrydowych funkcjonałów wymiennie-korelacyjnych pozwala na otrzymanie dość dobrze przybliżonego wyniku dotyczącego energii stanu  $S_2$  w ligandach podobnego typu co 4'-(N-pirolidylo-Ph)-terpy.



**Rysunek 59.** Porównanie energii stanu  $S_2$  dla liganda 4'-(N-pirolidyllo-Ph)-terpy obliczonej różnymi grupami funkcjonalów. Linia przerywaną eksperymentalna energia najniższej leżącego pasma absorpcji. Pomiary i obliczenia wykonane dla MeCN.

Żeby zweryfikować problemy związane z najniższymi stanami wzbudzonymi ligandów 4'-Ph-terpy i 4'-(N-pirolidyllo-Ph)-terpy, obliczony został także parametr  $\Lambda$ . Jest on dość prostym testem diagnostycznym, który wykorzystuje stopień nałożenia orbitali i może być z powodzeniem stosowany do oceny rzetelności oszacowania energii wzbudzeń w obliczeniach TD-DFT<sup>109–111</sup>. Wartość parametru  $\Lambda$  koreluje z błędem oszacowania energii – w przypadku gdy wartość tego parametru jest mała, błędy oszacowania są zazwyczaj duże, natomiast gdy jego wartość jest wysoka, błędy są dość małe. W przypadku hybrydowych funkcjonalów korelacyjno-wymiennych wartość parametru  $\Lambda$  większa od 0,3 dla obliczeń energii przejść z przeniesieniem ładunku świadczy o akceptowalnym poziomie błędów. Parametr  $\Lambda$  wyliczony dla ligandów 4'-Ph-terpy i 4'-(N-pirolidyllo-Ph)-terpy mieści się w przedziale od 0,2 do 0,8 (aneks Tabela A5). Wszystkie przejścia  $\pi \rightarrow \pi^*$  o średniej lub dużej mocy oscylatora cechują się wartością  $\Lambda$  większą od 0,3. Jedynie w przypadku przejść  $S_1$ ,  $S_3$  i  $S_9$  dla liganda 4'-(N-pirolidyllo-Ph)-terpy wartości te zamykają się w przedziale pomiędzy 0,27 i 0,20. Najważniejsze z punktu widzenia zgodności z danymi eksperymentalnymi

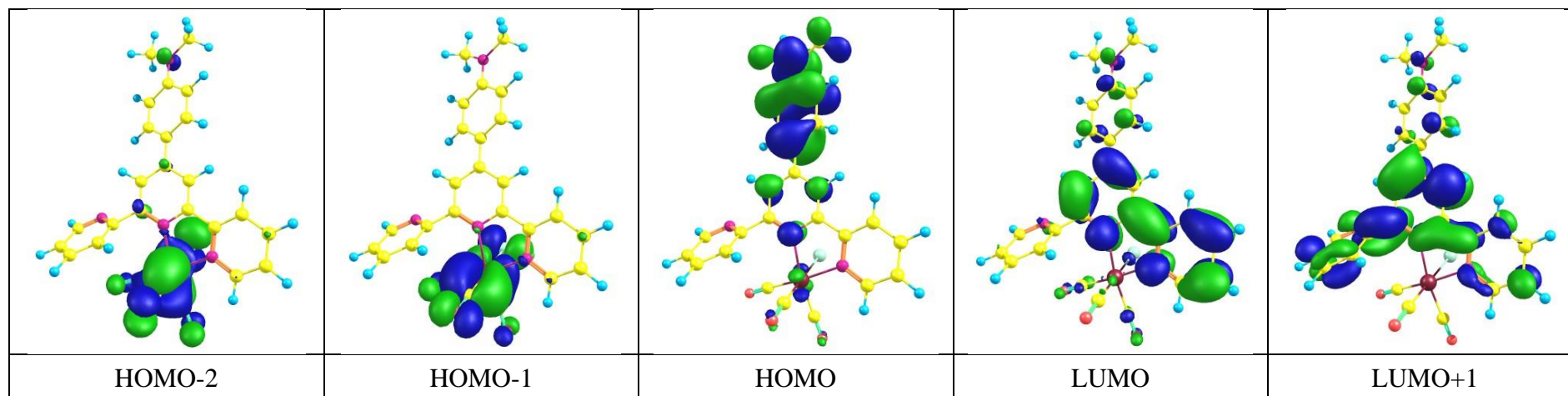
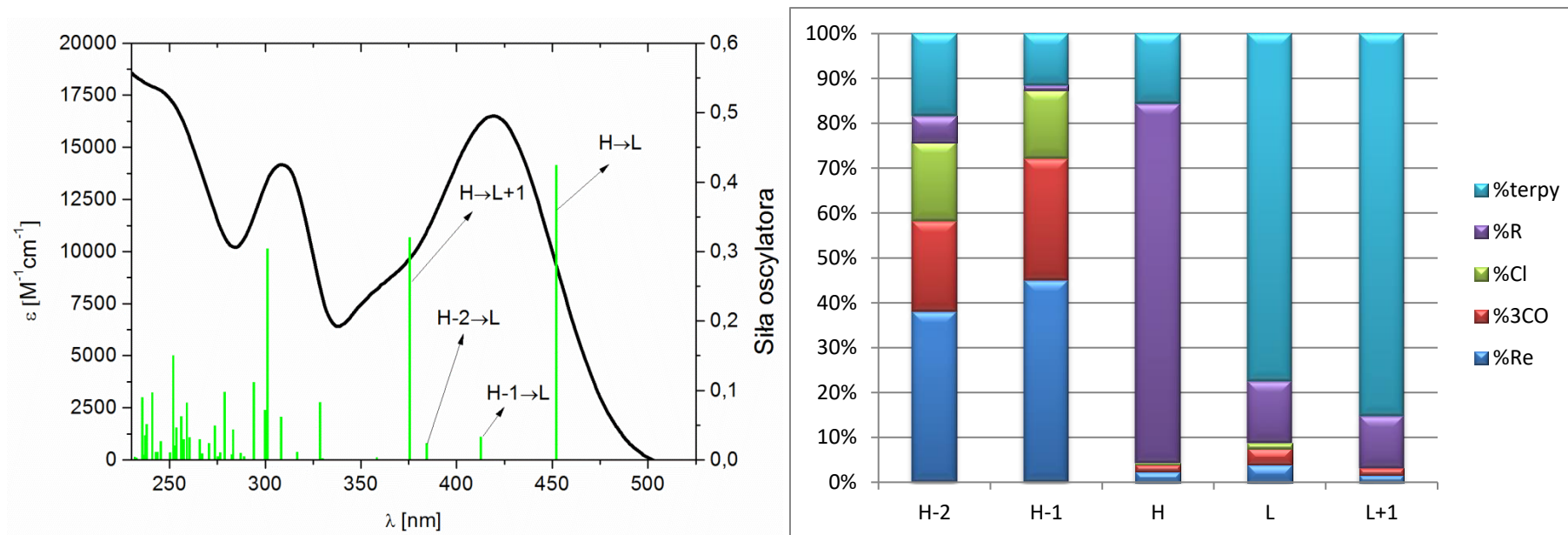
przejście  $S_2$  dla liganda 4'-(N-pirolidylo-Ph)-terpy posiada wartość  $\Lambda$  większą od 0,4, co potwierdza wiarygodność obliczeń kwantowochemicznych.

W celu ostatecznego zweryfikowania poprawności wyników teoretycznych zastosowano obliczenia CASSCF/MS-CASPT2, za pomocą których zostały określone energie wzbudzeń oraz struktura elektronowa czterech najniżej leżących stanów wzbudzonych dla ligandów 4'-Ph-terpy i 4'-(N-pirolidylo-Ph)-terpy. W obliczeniach wykorzystano kompletną przestrzeń aktywną CAS(12, 12), zawierającą 12 elektronów oraz 6 zajętych i 6 niezajętych orbitali  $\pi$ . Przestrzeń ta została wybrana w taki sposób, że najniżej leżące stany wzbudzone o charakterze  $\pi \rightarrow \pi^*$  powinny odpowiadać tym obliczonym za pomocą metod TD-DFT. Wyniki MS-CASPT2 dobrze korelują z danymi TD-DFT (patrz aneks Tabele A6-A7), jednak pojawiają się również pewne różnice. Stany wzbudzone  $S_1$  i  $S_2$  dla liganda 4'-Ph-terpy przejawiają charakter  $\pi_{\text{terpy}}/\pi_R \rightarrow \pi^*_{\text{terpy}}/\pi^*_R$  oraz  $\pi_{\text{terpy}}/\pi_R \rightarrow \pi^*_{\text{terpy}}$  i dobrze odpowiadają wynikom otrzymanym metodami TD-DFT. Te stany wzbudzone związane są głównie przejściami pomiędzy orbitalami znajdującymi się w obrębie szkieletu terpirydynowego, jednak ze względu na delokalizację niezajętych orbitali w przestrzeni aktywnej na pierścień fenyłowy, pojawia się tam wkład przejścia  $\pi_{\text{terpy}} \rightarrow \pi^*_R$ . W przypadku liganda 4'-(N-pirolidylo-Ph)-terpy stany  $S_1$  i  $S_2$  mają odpowiednio charakter  $\pi_R/\pi_{\text{terpy}} \rightarrow \pi^*_{\text{terpy}}/\pi^*_R$  oraz  $\pi_R/\pi_{\text{terpy}} \rightarrow \pi^*_{\text{terpy}}$ . Można je porównać z pierwszymi dwoma stanami wzbudzonymi otrzymanymi w wyniku obliczeń TD-DFT, w szczególności biorąc pod uwagę lokalizację zajętych orbitali na pierścieniu fenyłowym podstawnika N-pirolidylofenyłowego. Dużą zgodność wykazuje też porównanie siły oscylatorów, która w obliczeniach MS-CASPT2 wynosi 0,02 dla przejścia  $S_1$  o mieszanym charakterze oraz 0,70 dla przejścia  $S_2$  o przeważającym charakterze  $\pi_R \rightarrow \pi^*_{\text{terpy}}$ . Wartości obliczonej energii są dla metody MS-CASPT2 wyższe o około 0,51 eV niż dla metody TD-DFT, jak również nieznacznie wyższe od wartości eksperymentalnej, wynoszącej 3,7 eV. Wyniki otrzymane dla stanów wzbudzonych  $S_3$  i  $S_4$  posiadają o wiele bardziej złożoną strukturę elektronową i ich przyporządkowanie do stanów wzbudzonych obliczonych za pomocą metod TD-DFT jest w najlepszym przypadku trudne i niejednoznaczne. Zdecydowanie ważniejsze są jednak wyniki dla przejść  $S_1$  i  $S_2$ , które wykazują dobrą korelację przejścia  $S_2$  dla ligandu 4'-(N-pirolidylo-Ph)-terpy obliczonego za pomocą metod TD-DFT z przejściem eksperymentalnym.

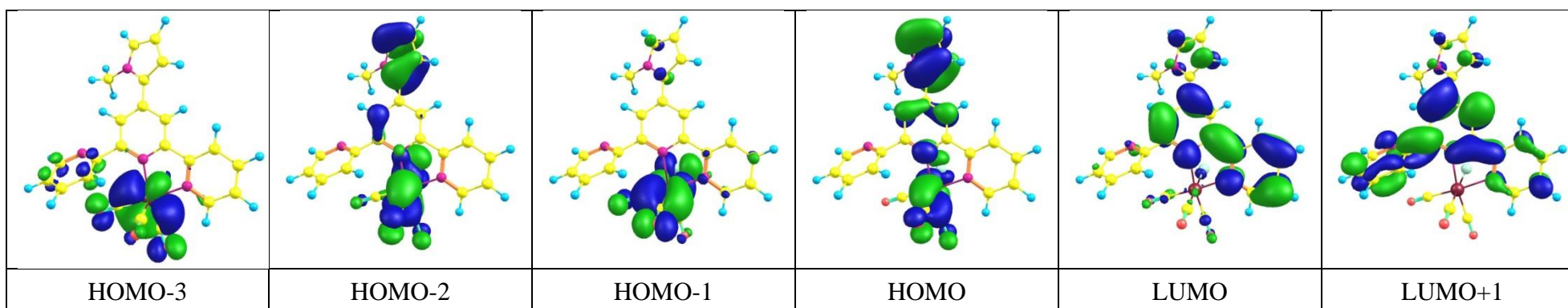
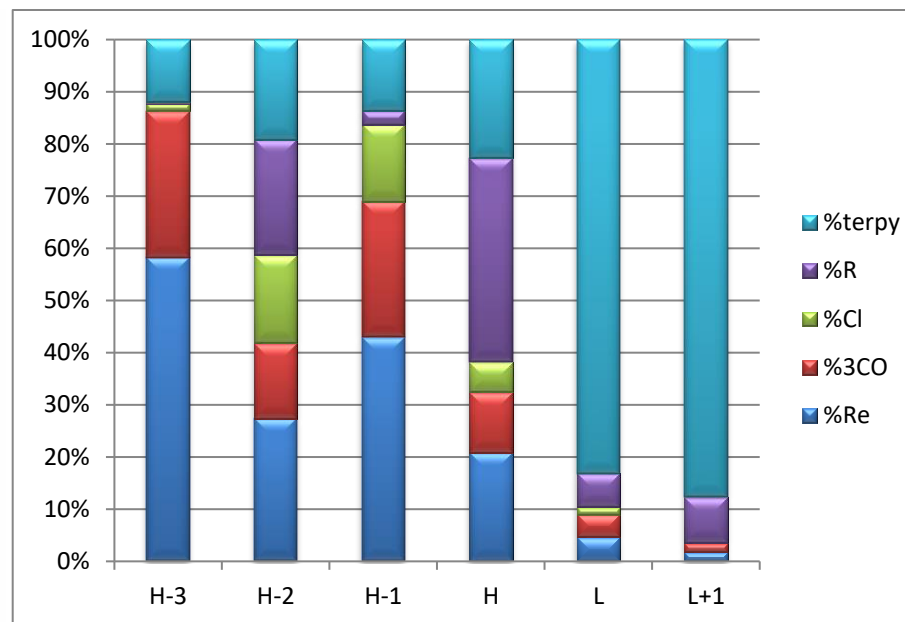
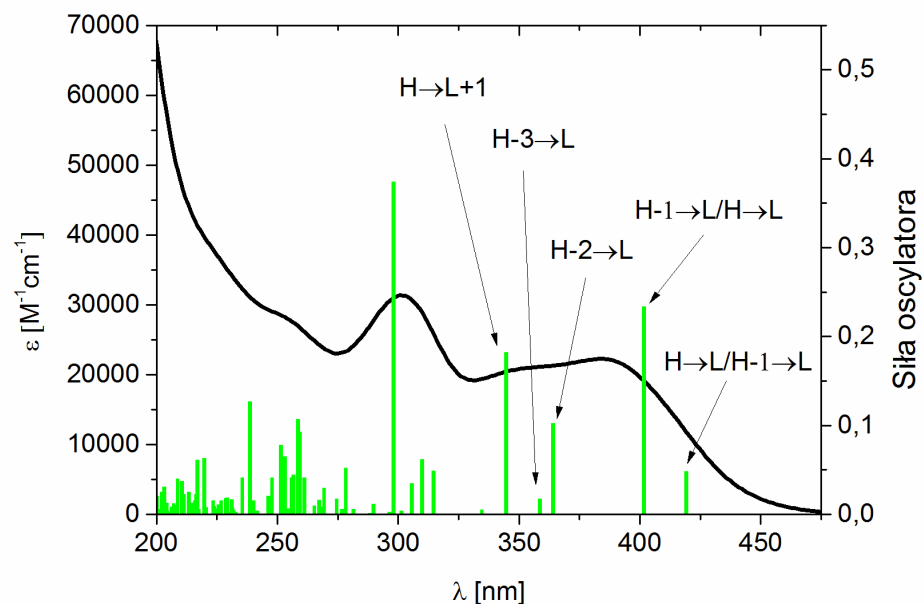
Analiza obliczeń kwantowomechanicznych potwierdziła wstępne przyporządkowanie charakterów przejść opisanych w rozdziale poświęconym absorpcji UV-Vis. Najniżej leżące pasma związków zawierających silnie elektronodonorowe grupy w pozycji 4' (terpy) lub 4



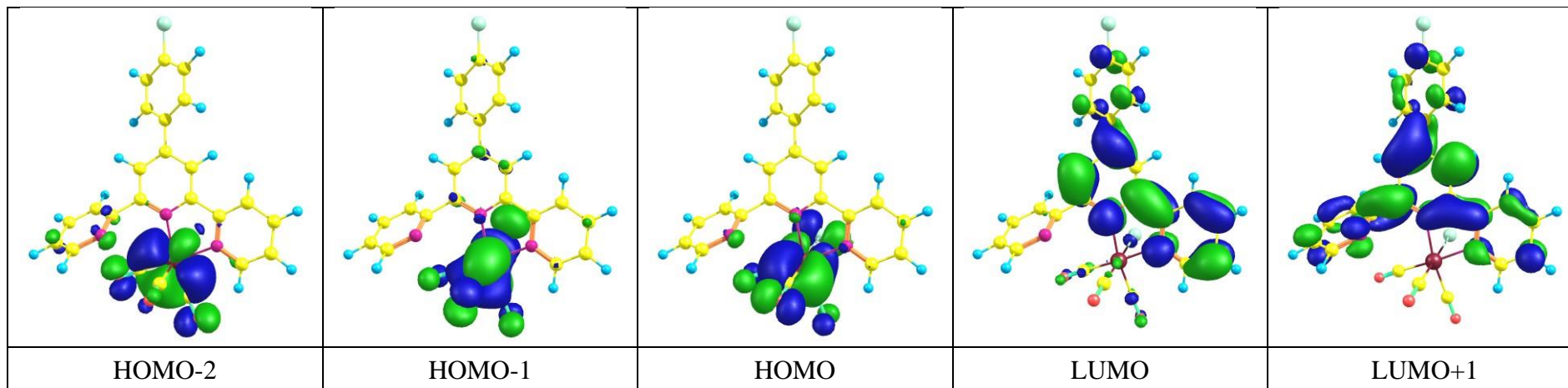
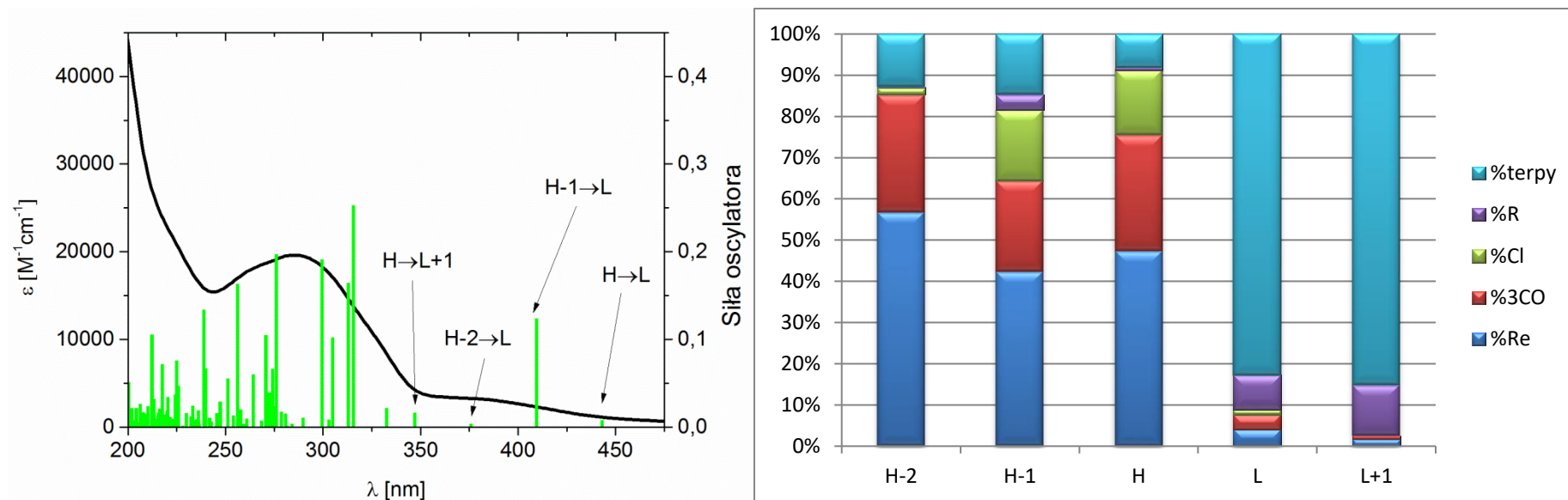
(*dtpy*, *dppy*) posiadały charakter  $^1\text{ILCT}$  (18-22, 32-36, 41-45), natomiast pasma dla związków z grupami o słabszych właściwościach elektronodonorowych przejawiają charakter  $^1\text{MLLCT}$  (7-9, 11-14, 25-28, 37). Związki z ligandami posiadającymi pierścienie heterocykliczne (1-6, 23-24) lub podstawniki metoksyfenylowe i metoksynaftylowe (15-17, 29-31, 38-40) oraz bisfenylowe (10) w pozycji 4' lub 4, charakteryzowały się pośrednim udziałem charakteru  $^1\text{MLLCT}$  i  $^1\text{ILCT}$ . Ponadto wyniki obliczeń otrzymane dla związków koordynacyjnych, w których najniżej leżące pasmo absorpcji zostało określone jako  $^1\text{ILCT}$ , wykazują podobne niedoszacowanie energii przejścia jak odpowiadające im ligandy (najniżej leżące pasmo absorpcji o charakterze ICT). Graniczne orbitale molekularne, procentowe składy orbitali molekularnych oraz porównanie eksperymentalnych widm absorpcyjnych z teoretycznymi dla przykładowych związków zostały przedstawione na Rysunkach 60-62.



**Rysunek 60.** Porównanie eksperymentalnych widm absorpcyjnych z teoretycznymi, składy procentowe oraz rysunki granicznych orbitali molekularnych dla kompleksu  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4'-(4\text{-dimetyloamino-fenyl})\text{-terpy})]$  (**18**). Pomiary w środowisku MeCN, obliczenia dokonane dla środowiska MeCN, z wykorzystaniem funkcjonału PBE1PBE oraz bazy def2-TZVPD/def2-TZVP.



**Rysunek 61.** Porównanie eksperymentalnych widm absorpcyjnych z teoretycznymi, składy procentowe oraz rysunki granicznych orbitali molekularnych dla kompleksu  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4'-(\text{N-metylopirol-2-ilo})\text{-terpy})]$  (**1**). Pomiary w środowisku MeCN, obliczenia dokonane dla środowiska MeCN, z wykorzystaniem funkcjonału PBE1PBE oraz bazy def2-TZVPD/def2-TZVP.



**Rysunek 62.** Porównanie eksperymentalnych widm absorpcyjnych z teoretycznymi, składy procentowe oraz rysunki granicznych orbitali molekularnych dla kompleksu  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4'-(4\text{-Cl-fenylo})\text{-terpy})]$  (**12**). Pomiary w środowisku MeCN, obliczenia dokonane dla środowiska MeCN, z wykorzystaniem funkcjonału PBE1PBE oraz bazy def2-TZVPD/def2-TZVP.

Dla związków koordynacyjnych należących do grupy zawierającej ligandy z podstawnikami n-pirydyłowymi ( $n = 2, 3, 4$ ) (**7-9**, **25-27**), fenyłowymi (**11**, **28**, **37**), 4-Cl-fenyłowymi, 4-Br-fenyłowymi oraz 2,4-difluorofenyłowymi (**12-14**), orbitale HOMO, H-1 i H-2 są zlokalizowane na atomach renu i chloru oraz cząsteczkach CO, natomiast orbital H-3 lokalizuje się na podstawniku R. W przypadku grupy z podstawnikami jak 2,2'-bitiofenyl (**4**, **24**), etylenodioksytiofenyl (**6**), 4-metoksy-1-naftyl (**16**, **30**, **39**), 6-metoksy-2-naftyl (**17**, **31**, **40**), 4-(dimetyloamino)-fenyl (**18**, **32**, **41**), 4-(N-pirolidyl)-fenyl (**19**, **33**, **42**), 4-(N-piperydyl)-fenyl (**20**, **34**, **43**), 4-(N-morfolinylo)-fenyl (**21**, **35**, **44**) i 4-(difenyloamino)-fenyl (**22**, **36**, **45**), orbital HOMO jest zlokalizowany na podstawniku R, natomiast orbitale H-1, H-2 oraz H-3 zajmują atom renu, atom chloru oraz cząsteczki CO. Trzecią grupą, którą można wyróżnić, są związki koordynacyjne z ligandami podstawionymi 4-metoksyfenylem (**15**, **29**, **38**), bisfenylem (**10**), N-metylopirol-2-ylem (**1**), furan-2-ylem (**2**), 2-(furan-2-yl)etenylem (**23**), tiofen-2-ylem (**3**), benzo[4,5]tiofen-2-ylem (**5**), w przypadku których orbitale HOMO oraz H-2 (w przypadku związków z 4-metoksyfenylem - H-1, H-2) są zlokalizowane częściowo na podstawniku R, a częściowo na atomie renu, atomie chloru oraz cząsteczkach CO, natomiast H-1 i H-3 (w przypadku związków z 4-metoksyfenylem - HOMO, H-3) głównie w otoczeniu centrum koordynacji.

Na Rysunku 63 przedstawiono energie granicznych orbitali molekularnych dla związków koordynacyjnych *terpy* z najniższym leżącym energetycznie pasmem absorpcji o charakterze:

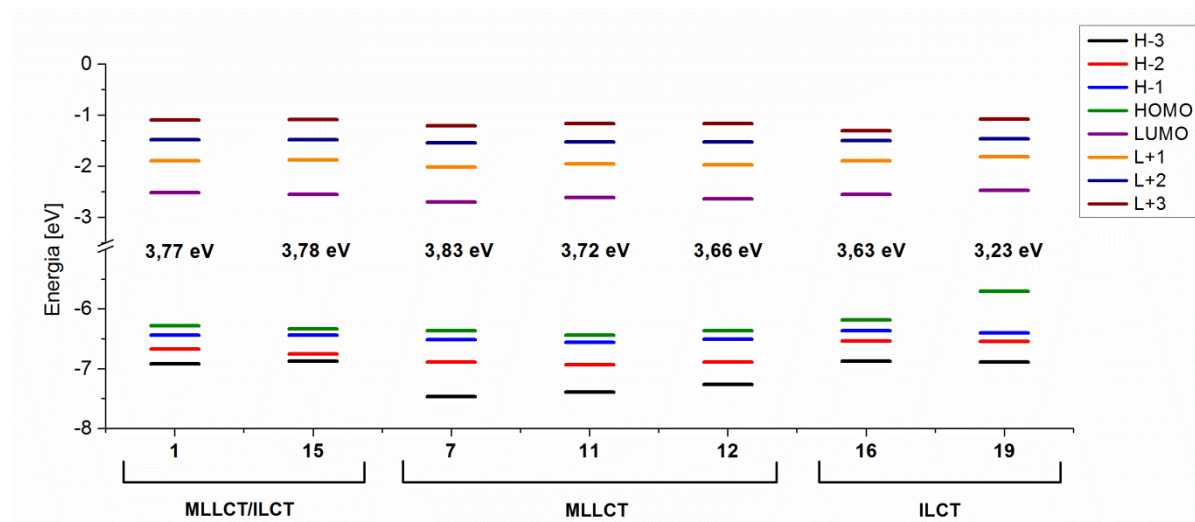
- mieszanym  ${}^1\text{MLLCT}/{}^1\text{ILCT}$  -  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4'-(\text{N-metylopirol-2-ilo-})\text{terpy})]$  (**1**),  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4'-(4\text{-metoksy-fenilo-})\text{terpy})]$  (**15**);
- ${}^1\text{MLLCT}$  -  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4'-(2\text{-pirydylo-})\text{terpy})]$  (**7**),  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4'\text{-fenylo-})\text{terpy})]$  (**11**),  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4'-(4\text{-Cl-fenylo-})\text{terpy})]$  (**12**);
- ${}^1\text{ILCT}$  -  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4'-(4\text{-(metoksy)-2-naftylo-})\text{terpy})]$  (**16**),  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4'-(4\text{-(N-pirolidyl)-fenylo-})\text{terpy})]$  (**19**).

Można zaobserwować, że zmiana podstawnika przyłączonego do szkieletu triiminowego ma niewielki wpływ na niezajęte poziomy energetyczne, natomiast spory wpływ na poziomy obsadzone, co jest szczególnie widoczne w przypadku związku z silnie elektronodonorowym podstawnikiem zawierającym azot (**19**).

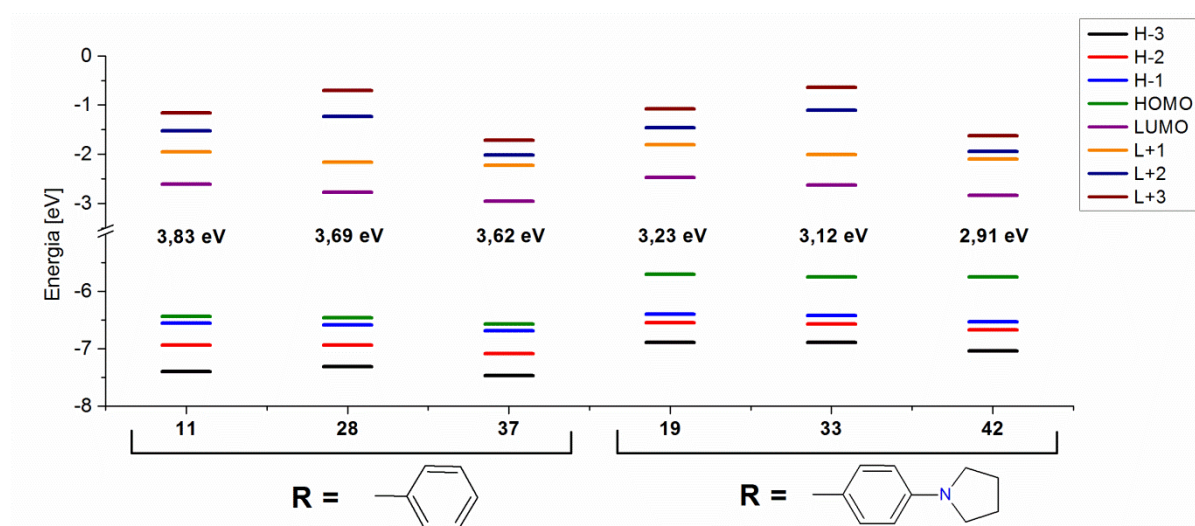
Na Rysunku 64 przedstawiono z kolei energie granicznych orbitali molekularnych dla związków koordynacyjnych z ligandami opartym o odmienne szkielety triiminowe, dla których najniższe pasmo absorpcji ma charakter:

- $^1\text{MLLCT}$  –  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4'\text{-fenylo-terpy})]$  (**11**),  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4\text{-fenylo-dtpy})]$  (**28**) i  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4\text{-fenylo-dppy})]$  (**37**);
- $^1\text{ILCT}$  –  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4'\text{-(4-(N-pirolidylo)-fenylo)-terpy})]$  (**19**),  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4\text{-(4-(N-pirolidylo)-fenylo)-dtpy})]$  (**33**) i  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4\text{-(4-(N-pirolidylo)-fenylo)-dppy})]$  (**42**).

Analiza tych wyników pozwala stwierdzić, że modyfikacja pierścieni bocznych w szkieletie triiminowym ma duży wpływ głównie na niezajęte orbitale. Wpływ na poziomy energetyczne orbitali obsadzonych jest stosunkowo niewielki.



**Rysunek 63.** Diagram energii granicznych orbitali molekularnych dla związków typu  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4'\text{-R-terpy})]$  z wybranymi podstawnikami R - N-metylopirol-2-ilem (**1**), 2-pirydylem (**7**), fenylem (**11**), 4-chlorofenylem (**12**), 4-metoksyfenylem (**15**), 4-metoksy-1-naftylem (**16**) oraz 4-(N-pirolidylo)-fenylem (**19**).



**Rysunek 64.** Diagram energii granicznych orbitali molekularnych dla karbonylowych związków koordynacyjnych renu(I) w zależności od szkieletu triiminowego (*terpy* – **11**, **19**; *dtpy* – **28**, **33**; *dppy* – **37**, **42**).



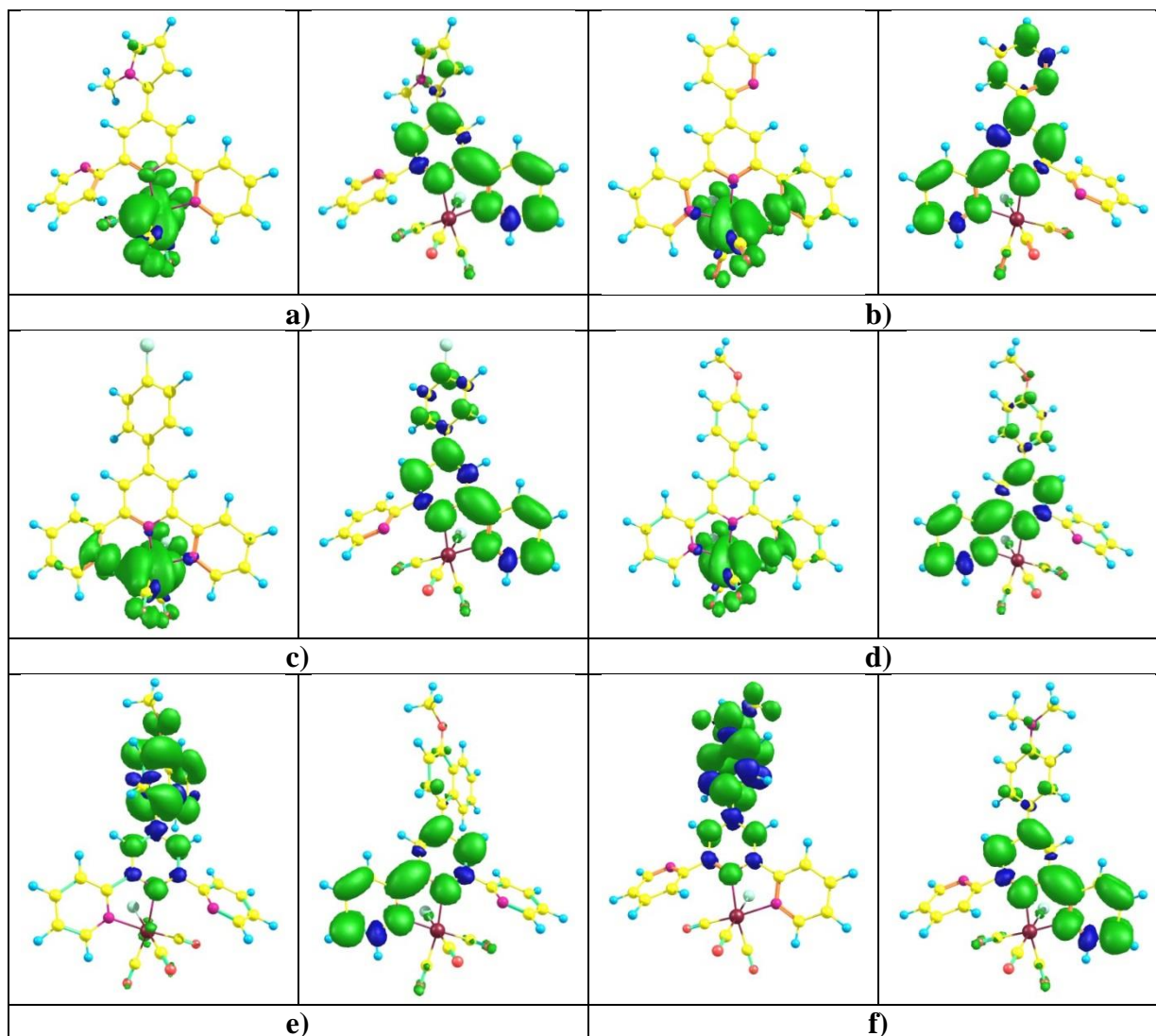
Obliczenie energii potrzebnej do oderwania oraz przyłączenia elektronu do związku koordynacyjnego pozwalają w dość prosty i rzetelny sposób odwzorować takie parametry elektrochemiczne jak potencjał jonizacji (IP), powinowactwo elektronowe (EA), czy też przerwa energetyczna ( $E_g$ ). Dużą zaletą wspomnianej metody jest również możliwość oszacowania przydatności materiałów dla optoelektroniki za pomocą takich parametrów, jak energia reorganizacji dla dziur ( $\lambda_{\text{hole}}$ ) oraz elektronów ( $\lambda_{\text{electron}}$ ). Parametry te określają, jak duże są straty energii ze względu na relaksację oscylacyjną cząsteczki badanego związku, kiedy przenosi on ładunki dodatnie (dziury) lub ujemne (elektrony). Ponadto, jeżeli wartości  $\lambda_{\text{hole}}$  i  $\lambda_{\text{electron}}$  są bardzo podobne, sugeruje to właściwości ambipolarne badanego związku. Obliczenia dotyczące wyżej opisanych wartości zostały z powodzeniem zastosowane do scharakteryzowania potencjalne zastosowanie w technologii OLED wielu karbonylków renu<sup>137,142–144</sup>. Dane dotyczące związków koordynacyjnych badanych w tej pracy zostały zestawione w Tabeli A8 w aneksie, natomiast lokalizację ładunku na kationie i anionie dla wybranych związków przedstawiono na Rysunku 65. Obliczone wartości adiabatycznych współczynników IP, EA oraz  $E_g$  są dość podobne do wartości otrzymanych na podstawie pomiarów elektrochemicznych. W przypadku IP bezwzględne wartości obliczone były rozrzucone dość równomiernie i zamykały się w przedziale od -0,30 eV do +0,41 eV w stosunku do bezwzględnej wartości eksperymentalnej. Dla EA obliczone wartości bezwzględne były wyższe od eksperymentalnych o 0,34-0,93 eV, natomiast w przypadku  $E_g$  wartości te były niższe od eksperymentalnych o 0,07-0,98 eV. Zatem zależności jakościowe zostały dobrze odwzorowane przez wyniki obliczeń. Również lokalizacja oderwania elektronu pokrywa się z przyporządkowaniem zaproponowanym w rozdziale 4.3. Jedynymi wyjątkami są związki koordynacyjne z podstawnikami naftyłowymi (**16**, **17**, **30**, **31**, **39**, **40**), dla których postulowane oderwanie elektronu zachodziło na atomie renu, natomiast według wyników obliczeniowych zachodzi na podstawniku naftyłowym.

Analiza uzyskanych wyników pozwala dostrzec, że zarówno podstawnik R jak i szkielet triiminowy mają nieznaczny wpływ na wartość  $\lambda_{\text{electron}}$ , która zawiera się zwykle w przedziale 0,22-0,37 eV. Zmiany wartości  $\lambda_{\text{hole}}$  są zdecydowanie bardziej zauważalne i pozwalają podzielić badane związki koordynacyjne na kilka grup. Jako kompleksy porównawcze zostały tutaj wybrane  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4'\text{-fenylo-terpy})]$  (**11**),  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4\text{-fenylo-dtpy})]$  (**28**) i  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4\text{-fenylo-dppy})]$  (**37**), dla których  $\lambda_{\text{hole}}$  wynosi odpowiednio 0,71 eV, 0,70 eV i 0,69 eV. Wprowadzenie do liganda silnie elektronodonorowych grup zawierających azot, a także grup 2,2'-bitiofenylowych drastycznie zmniejsza wartość  $\lambda_{\text{hole}}$ , która wynosi dla tych związków koordynacyjnych 0,11-0,36 eV i nie zależy od rodzaju szkieletu triiminowego.

Ponadto po oderwaniu elektronu ładunek dodatni lokalizuje się w tych związkach na podstawniku elektronodonorowym (patrz Rysunek 65). W przypadku kompleksów terpyridynowych zawierających podstawniki bisfenylowy, furanowy oraz N-metylopirolowy, parametr  $\lambda_{\text{hole}}$  jest podobny do związku  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4'\text{-fenylo-terpy})]$  (0,62-0,72 eV). Z kolei dla związków koordynacyjnych z ligandami zawierającymi podstawnik tiofenylowy, benzotiofenylowy, 2-(furan-2-ylo)etenylowy, pirydynowy, a także fenyl podstawiony atomami halogenkowymi wartość  $\lambda_{\text{hole}}$  jest wyższa od wartości porównawczej i wynosi 0,99-1,27 eV. Ponadto w kompleksach  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4'\text{-(n-pirydylo)-terpy})]$  i  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4\text{-(n-pirydylo)-dtpy})]$  ( $n = 2, 3, 4$ ) wyraźnie zaznacza się wpływ szkieletu triiminowego - wartość  $\lambda_{\text{hole}}$  zawiera się w przedziale 1,25-1,27 eV dla szkieletu *terpy*, natomiast dla *dtpy* jest ona mniejsza (1,02-1,04 eV). W tym przypadku po oderwaniu elektronu ładunek dodatni lokalizuje się w obrębie centrum koordynacji (patrz Rysunek 65). Na oddzielny komentarz zasługuje grupa kompleksów z ligandami zawierającymi podstawniki z grupami metoksy. W obrębie tej grupy wszystkie związki koordynacyjne, w których ligand triiminowy został rozbudowany o podstawnik 4-metoksy-1-naftyłowy, wykazują wartości  $\lambda_{\text{hole}}$  typowe dla pierwszej z omawianych powyżej grup (0,27 eV). Podobne parametry posiada również związek  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4\text{-(6-metoksy-2-naftylo)-dppy})]$ . Kompleksy  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4\text{-(4-metoksy-fenylo)-dtpy})]$  oraz  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4\text{-(6-metoksy-2-naftylo)-dtpy})]$  charakteryzuje wartość  $\lambda_{\text{hole}}$  zbliżona do związków porównawczych (0,67 – 0,71 eV). Z kolei dla  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4'\text{-(4-metoksy-fenylo)-terpy})]$ ,  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4'\text{-(6-metoksy-2-naftylo)-terpy})]$  i  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4\text{-(4-metoksy-fenylo)-dppy})]$  wartość  $\lambda_{\text{hole}}$  jest większa od wartości porównawczej (odpowiednio 1,22; 1,19 i 0,97 eV).

W kontekście zastosowań w technologii OLED bardzo ważna jest różnica pomiędzy energią reorganizacji dziur i elektronów. Im jest ona mniejsza, tym bardziej zbalansowany jest transport ładunków dodatnich i ujemnych, co pozwala na wykorzystanie w postaci materiałów ambipolarnych. Najlepsze parametry pod tym względem przejawiają związki koordynacyjne z ligandami zawierającymi podstawniki bitiofenylowy (**4**, **24**), N-piperydynowy (**20**, **34**, **43**), N-morfolinowy (**21**, **35**, **44**) oraz 4-metoksy-1-naftyłowy (**16**, **30**, **39**) –  $\Delta\lambda = 0,00 - 0,08$  eV.





**Rysunek 65.** Gęstość spinowa obliczona odpowiednio dla kationu oraz anionu związków koordynacyjnych: a)  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4'-(\text{N-metylopirol-2-il-terpy}))]$  (**1**); b)  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4'-(2\text{-pirydylo-terpy}))]$  (**7**); c)  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4'-(4\text{-Cl-fenylo-terpy}))]$  (**12**); d)  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4'-(4\text{-metoksy-fenylo-terpy}))]$  (**15**); e)  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4'-(4\text{-metoksy-2-naftylo-terpy}))]$  (**16**); f)  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4'-(4\text{-dimetyloamino-fenylo-terpy}))]$  (**18**). Obliczenia dokonane dla środowiska MeCN, z wykorzystaniem funkcjonału PBE1PBE oraz bazy def2-TZVPD/def2-TZVP.

Obliczenia metodami DFT oraz TD-DFT dotyczące luminescencji są obarczone większym błędem niż podobne obliczenia dla właściwości absorbcyjnych. Dla wielu badanych w tej pracy związków koordynacyjnych udało się jednak otrzymać zadowalającą zgodność z wynikami doświadczalnymi. Poniżej przedstawię wyniki obliczeń dla przykładowych kompleksów z trzech grup związków o charakterze stanu wzbudzonego, który został już zaproponowany we wcześniejszych akapitach - mieszanym  $^3\text{MLLCT}/^3\text{ILCT}$  (**1**, **15**),  $^3\text{MLLCT}$  (**7**, **12**) oraz  $^3\text{ILCT}$  (**16**, **18**).

Obliczenia te zostały wykonane przy wykorzystaniu dwóch różnych funkcjonałów (B3LYP lub PBE1PBE), co gwarantowało uzyskanie wyników najbardziej zgodnych z danymi eksperymentalnymi. Dla stanów wzbudzonych ze znaczącym udziałem charakteru

ILCT już w przypadku właściwości absorpcyjnych dostępne funkcjonały przeszacowywały lub niedoszacowywały energię stanu wzbudzonego (patrz Rysunek 59), podobnego zachowania można oczekiwać w przypadku właściwości emisyjnych. Obliczenia przeprowadzono zarówno dla stanu wzbudzonego  $S_1$  jak i  $T_1$ , by potwierdzić przyporządkowanie stanów emisyjnych do fluorescencji lub fosforescencji. Wyniki dla stanu wzbudzonego  $S_1$  uzyskano za pomocą metody TD-DFT, natomiast dla stanu wzbudzonego  $T_1$  możliwe było zastosowanie zarówno metody DFT jak i TD-DFT. Energię przejścia emisyjnego można bezpośrednio obliczyć dla danego stanu wzbudzonego w metodzie TD-DFT. W metodzie DFT energię przejścia emisyjnego oblicza się pośrednio jako różnicę energii pomiędzy stanem wzbudzonym  $T_1$  oraz stanem podstawowym  $S_0$ . Jednoznaczne określenie czy emisja zachodzi z trypletowych stanów wzbudzonych, czy też z singletowych stanów wzbudzonych jest trudne ze względu na nieduże różnice pomiędzy obliczonymi maksimami emisji. Dokładniejsze określenie natury stanów wzbudzonych wymaga bardziej zaawansowanych metod eksperymentalnych i wykracza poza zakres pracy doktorskiej, jednak badania za pomocą absorpcji przejściowej UV-Vis w rozdzielczości nanosekundowej opisane w rozdziale 4.5 sugerują trypletową naturę emisyjnego stanu wzbudzonego. Dane dotyczące stanu wzbudzonego  $T_1$  dla przykładowych związków koordynacyjnych w środowisku MeCN przedstawiono w Tabeli 10, natomiast dane TD-DFT dotyczące stanów  $T_1$  i  $S_1$  dla wybranych kompleksów w środowisku  $CHCl_3$  zestawiono w Tabeli 11.

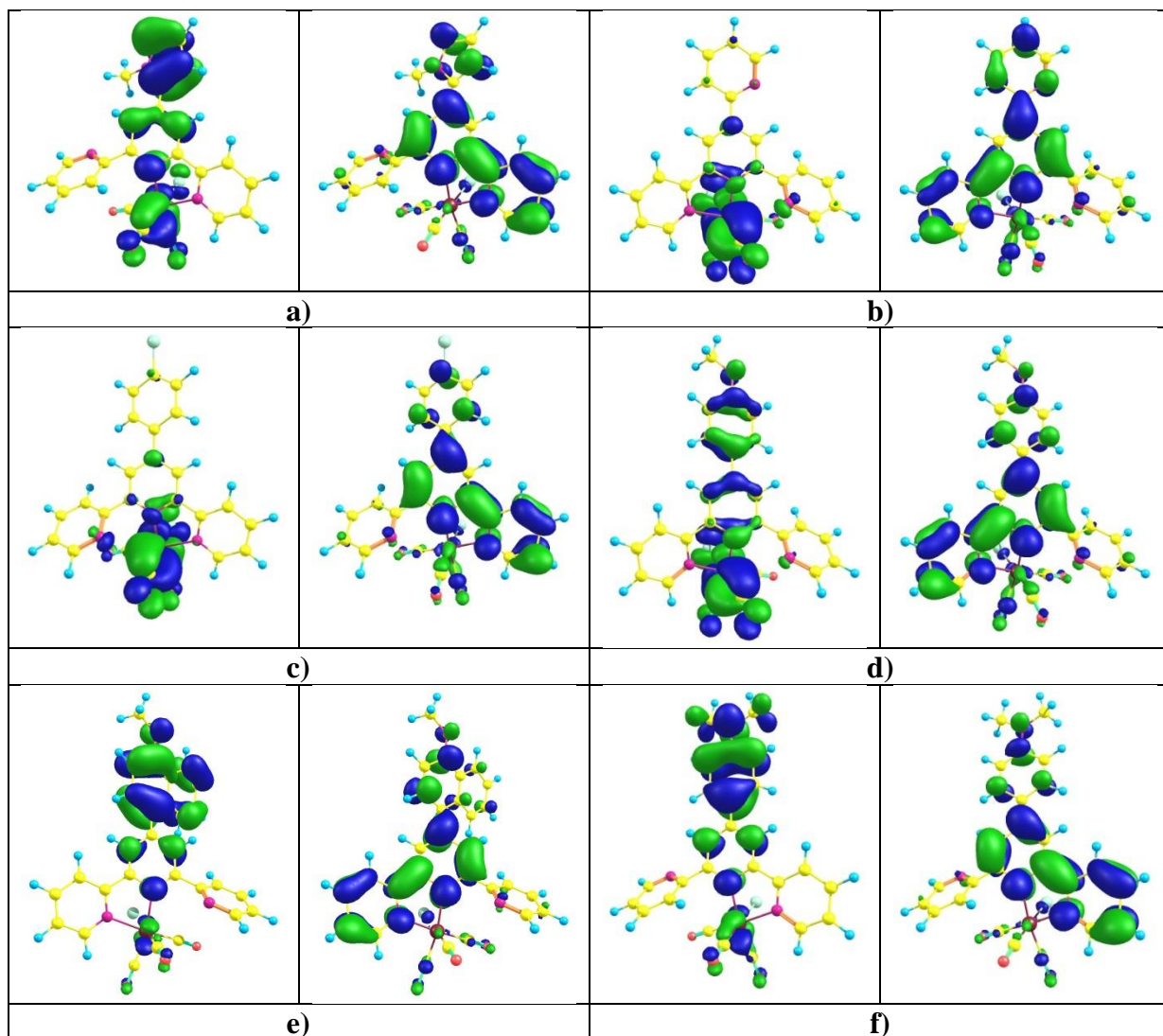
**Tabela 10.** Wyniki obliczeń TD-DFT i DFT dla wzbudzonych stanów trypletowych wybranych związków koordynacyjnych w środowisku MeCN. Obliczenia wykonano z wykorzystaniem funkcjonału B3LYP i bazy def2-TZVPD/6-31g\*\* dla kompleksów **1**, **7**, **12**, **15** i **16**, oraz funkcjonału PBE1PBE i bazy def2-TZVPD/def2-TZVP dla kompleksu **18**.

Kompleks	DFT		TD-DFT				$\lambda_{exp}$ [nm/eV]
	$\Delta E_{T_1-S_0}$ (eV)/(nm)	Charakter	Główny udział	E [eV]	$\lambda_{cal}$ [nm]	Charakter	
<b>1</b>	2,04/607	$^3ILCT/^3IL/^3MLLCT$	H $\rightarrow$ L (88%)	1,92	645	$^3ILCT/^3IL/^3MLLCT$	646/1,91
<b>7</b>	1,68/739	$^3MLLCT$	H $\rightarrow$ L (91%)	1,75	707	$^3MLLCT$	678/1,83
<b>12</b>	1,81/686	$^3MLLCT$	H $\rightarrow$ L (92%)	1,82	680	$^3MLLCT$	664/1,87
<b>15</b>	1,95/635	$^3MLLCT$	H $\rightarrow$ L (92%)	1,89	655	$^3MLLCT/^3ILCT$	661/1,88
<b>16</b>	1,92/642	$^3ILCT$	H $\rightarrow$ L (74%)	1,76	706	$^3ILCT/^3MLLCT$	650/1,91
<b>18</b>	1,92/645	$^3ILCT/^3IL$	H $\rightarrow$ L (86%)	1,88	659	$^3ILCT/^3IL$	687/1,80

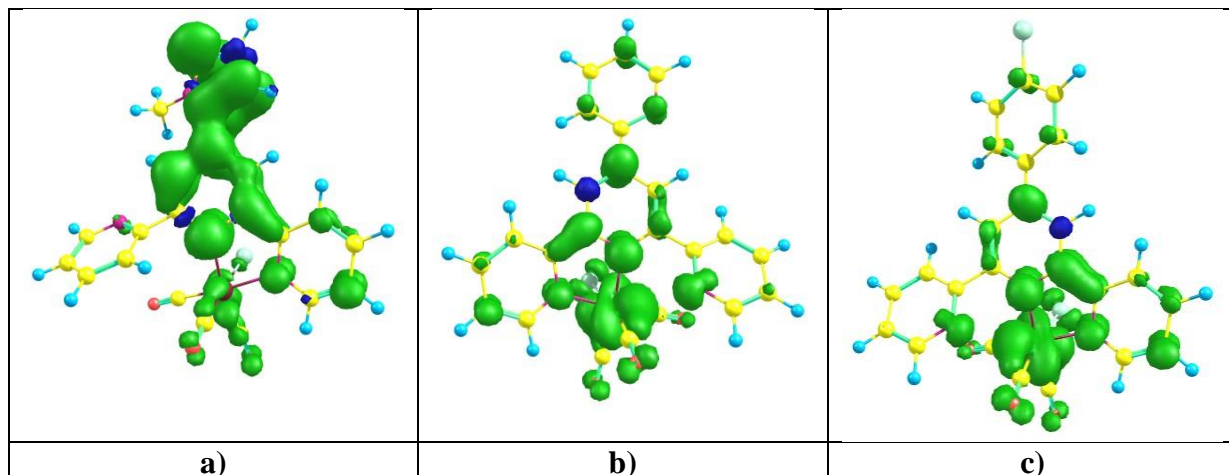
**Tabela 11.** Maksima emisji dla trzech stanów wzbudzonych dla zoptymalizowanych geometrii T<sub>1</sub> oraz S<sub>1</sub> w środowisku CHCl<sub>3</sub>. Obliczenia wykonano dla funkcjonału PBE1PBE i bazy def2-TZVPD/def2-TZVP.

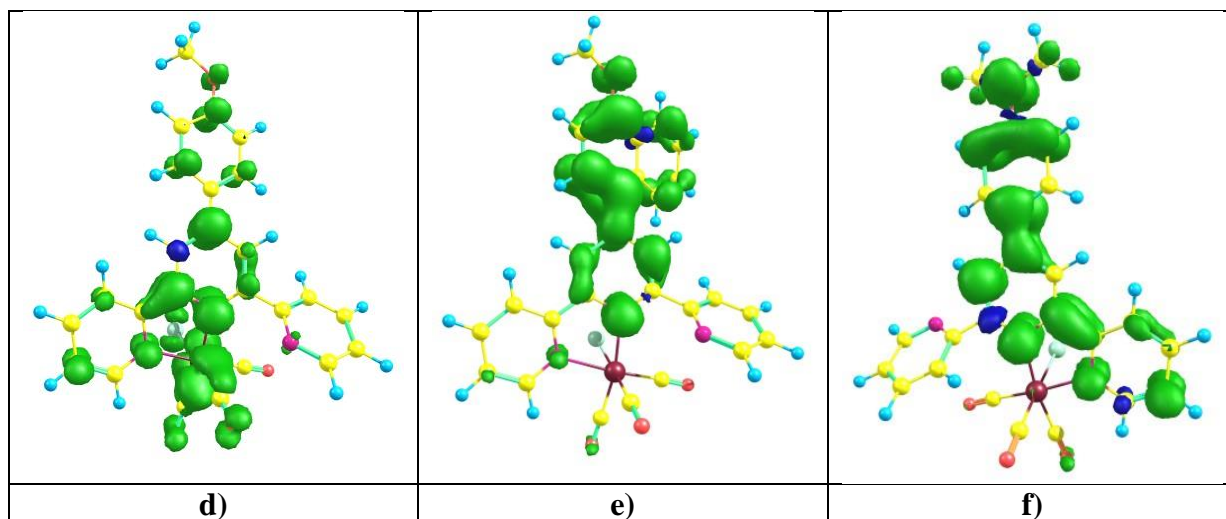
Kompleks	$\lambda_{cal}$ [nm]					
	Geometria T <sub>1</sub>			Geometria S <sub>1</sub>		
<b>18</b>	656	500	482	632	528	470
<b>20</b>	668	499	477	637	526	462
<b>21</b>	657	497	480	639	525	458
<b>32</b>	678	549	513	677	559	495
<b>34</b>	689	535	505	683	557	487
<b>35</b>	679	544	512	686	556	481
<b>36</b>	696	535	509	589	536	487
<b>41</b>	701	564	531	686	563	509
<b>43</b>	717	552	523	690	559	504
<b>44</b>	703	558	528	693	556	491
<b>45</b>	710	549	527	630	544	489

Ponadto analiza gęstości spinowej w przypadku metody DFT oraz orbitali LSOMO (Lowest Single Occupied Molecular Orbital – najniżej leżący pojedynczo obsadzony orbital molekularny) i HSOMO (Highest Single Occupied Molecular Orbital – najwyżej leżący pojedynczo obsadzony orbital molekularny) w przypadku metody TD-DFT potwierdziły przyporządkowanie charakterów stanu wzbudzonego zaproponowanych w rozdziale 4.5. Przykładowe dane dla reprezentacyjnych kompleksów zestawiono na Rysunkach 66-67.



**Rysunek 66.** Najniższej (LSOMO) i najwyższej (HSOMO) leżące pojedynczo obsadzone orbitale molekularne związków koordynacyjnych: a)  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4'-(\text{N-metylopirol-2-il})\text{-terpy})]$  (**1**); b)  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4'-(2\text{-pirydylo})\text{-terpy})]$  (**7**); c)  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4'-(4\text{-Cl-fenylo})\text{-terpy})]$  (**12**); d)  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4'-(4\text{-metoksy-fenylo})\text{-terpy})]$  (**15**); e)  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4'-(4\text{-metoksy-2-naftylo})\text{-terpy})]$  (**16**); f)  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4'-(4\text{-dimetyloamino-fenylo})\text{-terpy})]$  (**18**). Obliczenia dokonane dla środowiska MeCN, z wykorzystaniem funkcjonału B3LYP oraz bazy def2-TZVPD/6-31g\*\* dla kompleksów **1**, **7**, **12**, **15** i **16**, natomiast PBE1PBE oraz bazy def2-TZVPD/def2-TZVP dla kompleksu **18**.





**Rysunek 67.** Gęstość spinowa stanu trypletowego związków koordynacyjnych: a)  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4'-(\text{N-metylopirol-2-il})\text{-terpy})]$  (**1**); b)  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4'-(2\text{-pirydylo})\text{-terpy})]$  (**7**); c)  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4'-(4\text{-Cl-fenylo})\text{-terpy})]$  (**12**); d)  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4'-(4\text{-metoksy-fenylo})\text{-terpy})]$  (**15**); e)  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4'-(4\text{-metoksy-2-naftylo})\text{-terpy})]$  (**16**); f)  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4'-(4\text{-dimetyloamino-fenylo})\text{-terpy})]$  (**18**). Obliczenia dokonane dla środowiska MeCN, z wykorzystaniem funkcjonału B3LYP oraz bazy def2-TZVPD/6-31g\*\* dla kompleksów **1**, **7**, **12**, **15** i **16**, natomiast PBE1PBE oraz bazy def2-TZVPD/def2-TZVP dla kompleksu **18**.

#### 5.4.7 Elektroluminescencja i urządzenia OLED

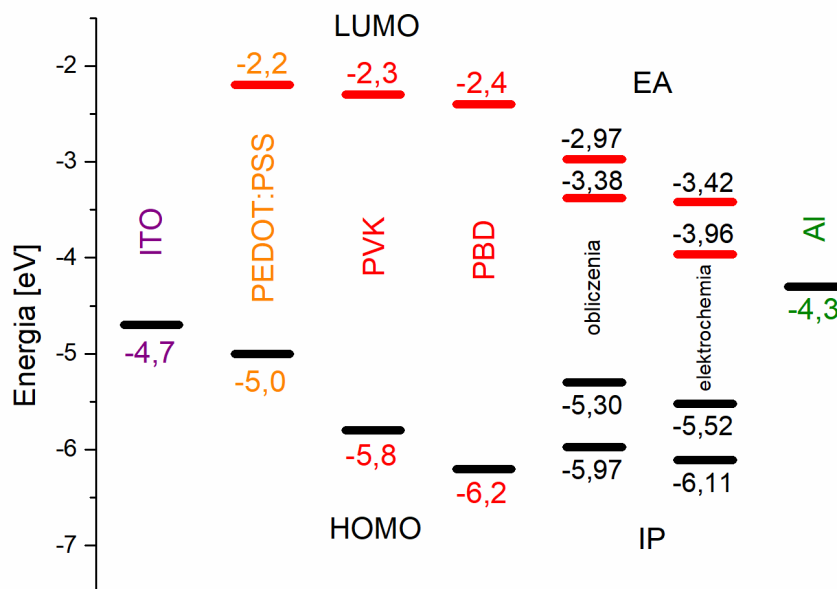
Związki koordynacyjne **1**, **4**, **6-17**, **19-24**, **26-39**, **41-45** wykazywały odpowiednią rozpuszczalność w chloroformie, potrzebną do wytworzenia urządzeń OLED metodą powlekania obrotowego. Wspomniane związki koordynacyjne zostały zastosowane do otrzymania diod elektroluminescencyjnych, dla których przeprowadzono dalsze badania. Badania te wykonano we współpracy z Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN w Zabrzu oraz Wydziałem Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej Uniwersytetu im. A. Mickiewicza w Toruniu, w ramach projektu grantowego NCBiR (PBS2/A5/40/2014) i NCN OPUS (DEC-2017/25/B/ST5/01611). W celu porównania wpływu architektury diody na emisję, wytworzono urządzenia OLED zawierające jako warstwę aktywną wyłącznie związek koordynacyjny, a także diody w konfiguracji gość-gospodarz, gdzie związek koordynacyjny pełni rolę gościa, natomiast gospodarza – matryca PVK:PBD (50:50 % wagowych), PVK lub PBD. Zawartość związku koordynacyjnego renu(I) w blendzie wynosi od 1 % do 15 %. W przypadku warstwy aktywnej opartej na samym związku koordynacyjnym architekturę diody można opisać jako ITO/PEDOT:PSS/kompleks renu(I)/Al, natomiast w przypadku blendy – ITO/PEDOT:PSS/kompleks renu(I):blenda/Al (ITO – tlenek indowo-cynowy, PEDOT:PSS – poli(3,4-(etylenodioksy)tiofen):poli-(styrenosiarczan)). Dane dla wytworzonych urządzeń OLED zestawiono w Tabelach A9-A10, natomiast poglądowe schematy architektury diod przedstawiono na Rysunku 68.



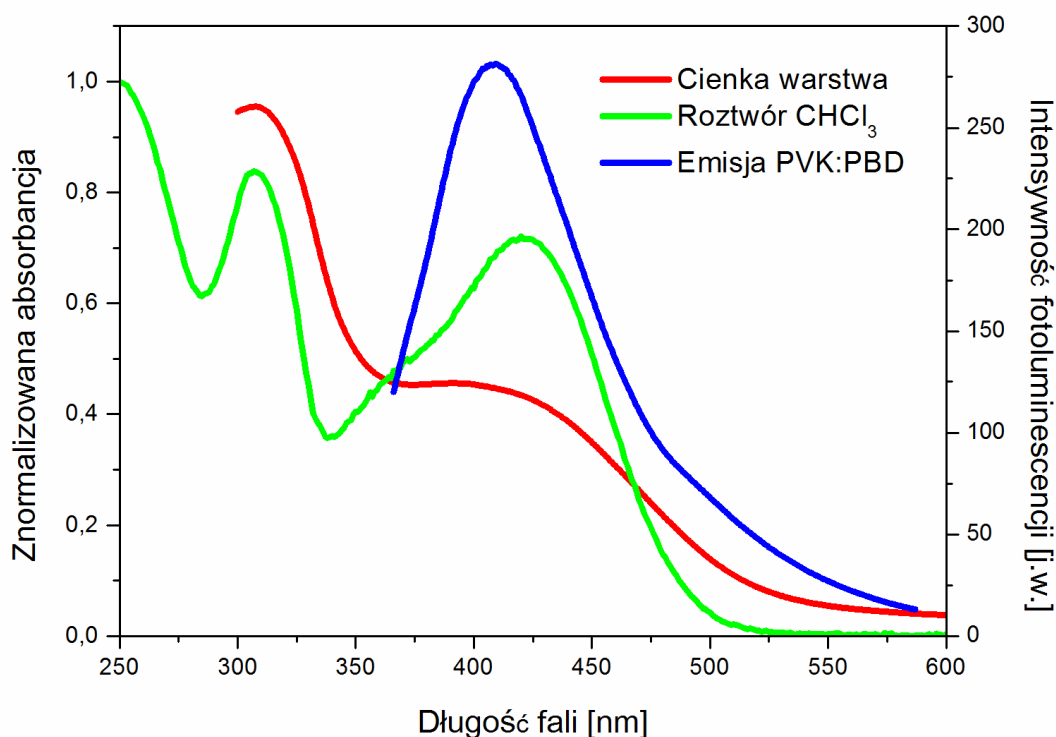


**Rysunek 68.** Schemat architektury urządzenia OLED z samym związkiem koordynacyjnym renu(I) (po lewej), oraz ze związkiem koordynacyjnym w matrycy polimerowej (po prawej).

Działanie diod w konfiguracji gość-gospodarz opiera się na dwóch mechanizmach – transferu energii oraz pułapkowania ładunku<sup>145–147</sup>. W przypadku mechanizmu transferu energii, pod wpływem przyłożonego napięcia elektrycznego w matrycy gospodarza powstają singletowe ekscytyny. Są one następnie przenoszone na cząsteczki gościa poprzez rezonansowe przeniesienie energii Förstera (FRET – Förster Resonance Energy Transfer). Wydajność tego procesu zależy głównie od stopnia nałożenia widma emisji matrycy gospodarza i widma absorpcji gospodarza. Natomiast w przypadku mechanizmu pułapkowania ładunku ekscytyny powstają bezpośrednio w cząsteczkach gościa bez potrzeby transferu energii. Efektywność tego rodzaju mechanizmu wiąże się z poziomami energii HOMO i LUMO. Wartość tych poziomów dla gościa powinna mieścić się w zakresie przerwy energetycznej gospodarza. Zakres obliczonych wartości adiabatycznych potencjałów jonizacji (od -5,97 do -5,30 eV) i powinowactw elektronowych (od -3,38 do -2,97 eV) zawiera się dla większości związków koordynacyjnych w zakresie wyznaczonym przez wartości energetyczne orbitali HOMO i LUMO dla PVK oraz PBD. Dla PVK poziomy energetyczne HOMO i LUMO mają odpowiednio -5,8 eV oraz -2,3 eV, natomiast dla PBD -6,2 eV oraz -2,4 eV. Wartości IP oraz EA zarejestrowane za pomocą badań elektrochemicznych przeważnie również mieszczą się w zakresie przerwy energetycznej związków PVK i PBD, przyjmując od -6,11 do -5,52 eV (IP) i od -3,96 do -3,42 eV (EA). Generalnie maksima pasm fotoemisji PVK, PBD oraz PVK:PBD (50:50 procent wagowych) dobrze pokrywają się z pasmami absorpcji badanych związków koordynacyjnych. Schematyczne rozmieszczenie poziomów energetycznych przedstawiono na Rysunku 69, natomiast przykładowe zestawienie emisji PVK:PBD z absorpcją kompleksów przedstawiono na Rysunku 70.



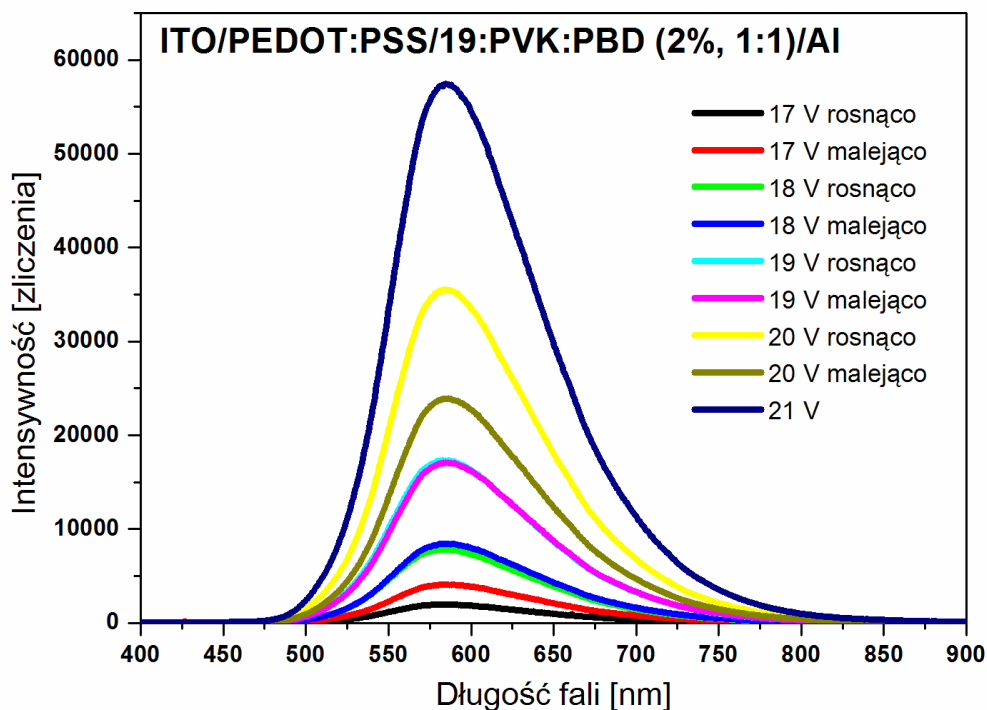
**Rysunek 69.** Schematyczne rozmieszczenie poziomów energetycznych dla poszczególnych składowych urządzenia OLED.



**Rysunek 70.** Porównanie widma emisji PVK:PBD (50:50 procent wagowych) z widmami absorpcji związku koordynacyjnego  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4'-(4-(\text{N-pirolidyl})\text{-fenylo})\text{-terpy})]$  (**19**) w chloroformie i cienkiej warstwie.

Badane diody pod wpływem przyłożonego napięcia emitowały światło z maksimum intensywności w zakresie 583-760 nm. Ponadto urządzenia z warstwą aktywną, którą stanowił jedynie związek koordynacyjny wykazywały niższą intensywność emisji oraz większe przesunięcie batochromowe maksimum pasma niż urządzenia z matrycą PVK, PBD lub

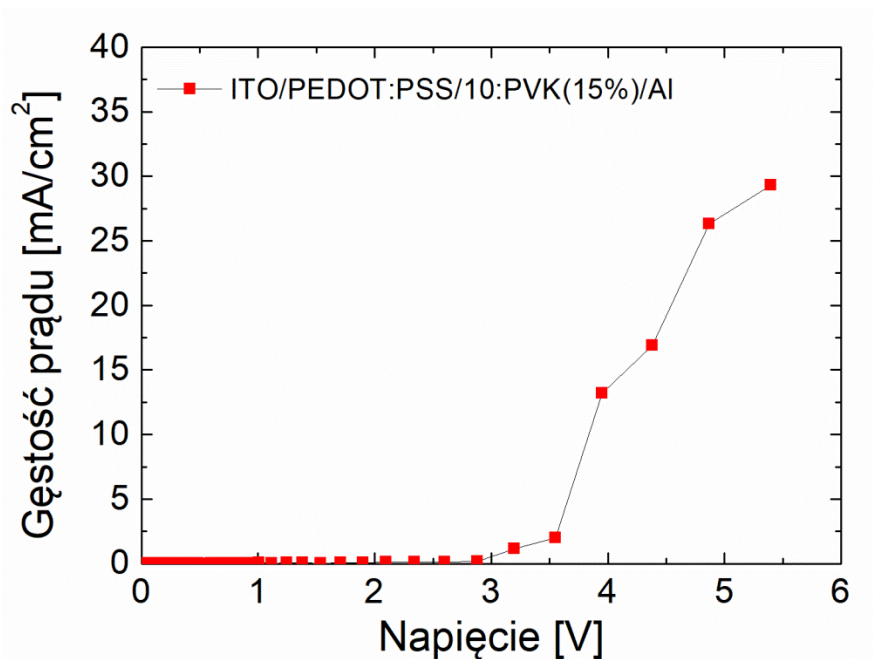
PVK:PBD. Maksimum pasma emisji było zazwyczaj podobne lub przesunięte batochromowo w stosunku do maksimum pasma fotoluminescencji w ciele stałym. Przykładowe widma elektroluminescencji przedstawiono na Rysunku 71.



**Rysunek 71.** Przykładowe widmo elektroluminescencji dla związku koordynacyjnego  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4'-(4-(\text{N-pirolidyl)-fenylo})\text{-terpy})]$  (**19**).

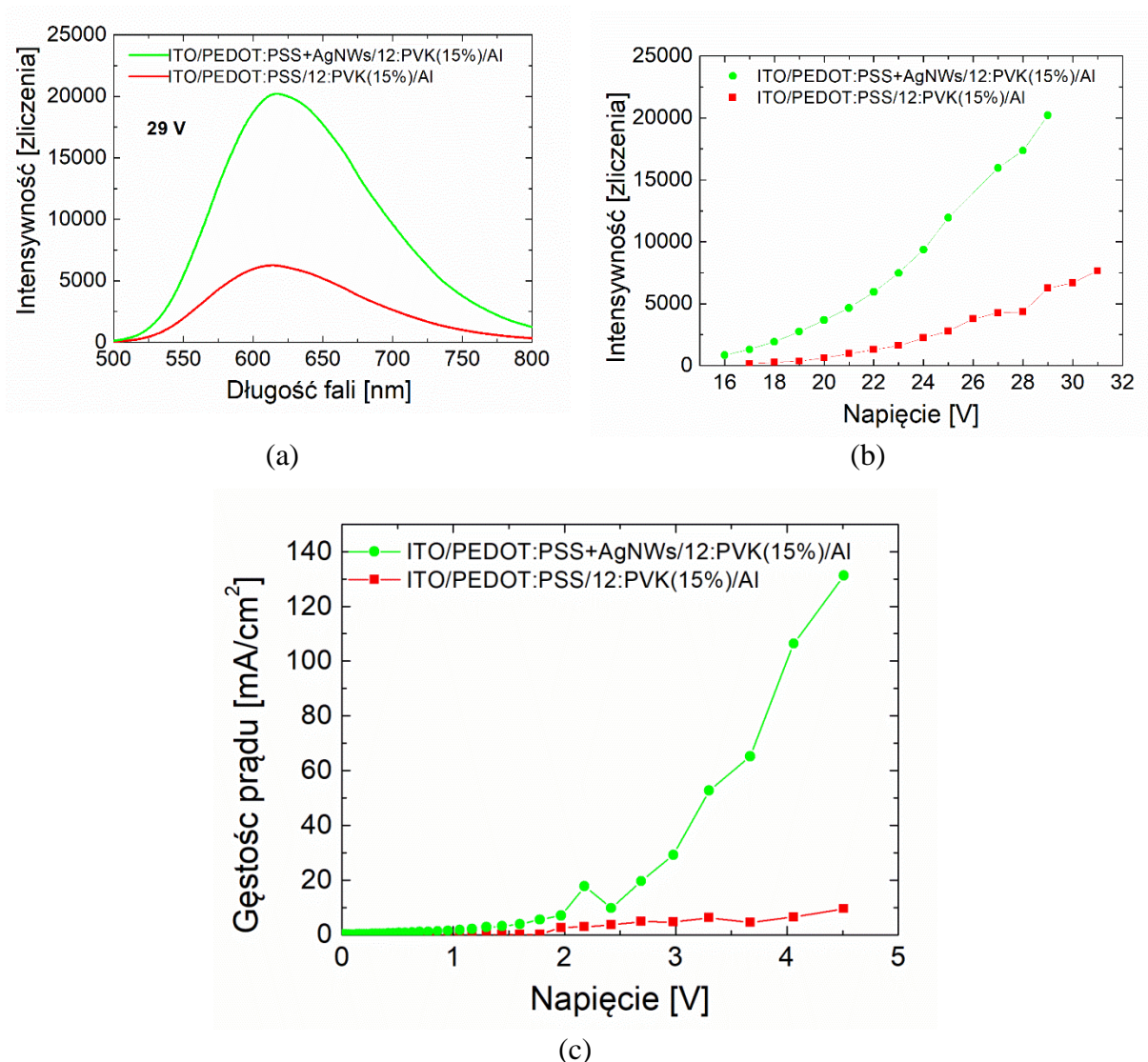
Zależności prądowo-napięciowe dla badanych diod były asymetryczne, co wskazuje na tworzenie się bariery Schottky'ego oraz występowanie właściwości prostowniczych. Zależności dla wybranej diody przedstawiono na Rysunku 72.





**Rysunek 72.** Zależność prądowo-napięciowa dla związku koordynacyjnego  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4'\text{-bisfenylo-terpy})]$  (**10**) z widoczną asymetrią.

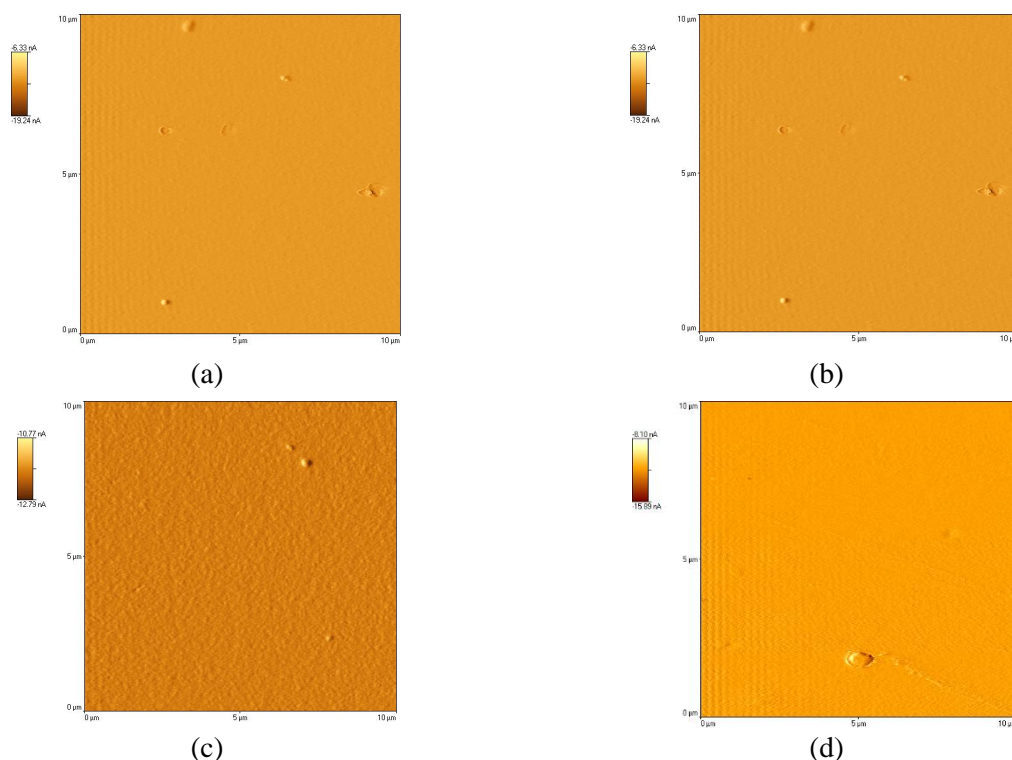
W przypadku związków koordynacyjnych  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4'\text{-bisfenylo-terpy})]$  (**10**),  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4'\text{-(4-chlorofenylo)-terpy})]$  (**12**),  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4'\text{-(2,4-difluorofenylo)-terpy})]$  (**14**) i  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4'\text{-(4-metoksy-1-naftylo)-terpy})]$  (**16**) zbadano również możliwość wzmocnienia emisji wytwarzanych urządzeń OLED za pomocą wprowadzenia nanodrutów srebra, które mogą wpływać na właściwości optyczne<sup>148</sup>. Na Rysunku 73 przedstawiono porównanie charakterystyk napięciowo-prądowych dla diody bez nanodrutów oraz z wprowadzonymi nanodrutami srebra. W przypadku diody z nanodrutami srebra można zaobserwować świecenie przy mniejszym przyłożonym napięciu, a także zdecydowanie większą intensywność elektroluminescencji oraz gęstość prądu przy tych samych wartościach napięciach. Wskazuje to na zwiększoną efektywność wytwarzania oraz wstrzykiwania nośników ładunku.



**Rysunek 73.** Porównanie intensywności emisji dla napięcia 29V (a), zależności intensywności maksimum emisji od napięcia (b) oraz gęstości prądu od napięcia (c) dla urządzenia OLED zawierającego związek  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4'-(4\text{-chlorofenylo})\text{-terpy})]$  (**12**) w warstwie aktywnej oraz jego odpowiednika z wprowadzonymi nanodrudami srebra.

Dla wybranych urządzeń OLED przebadano także chropowatość powierzchni (RMS – Root-Mean-Square roughness), która ma istotny wpływ na stabilność diody<sup>149</sup>. Określono również grubość warstwy aktywnej, od której zależy między innymi napięcie, przy którym dioda zaczyna świecić<sup>150</sup>. Wyniki dla wybranych urządzeń OLED przedstawiono w Tabeli A9, natomiast przykładowe obrazy z mikroskopu AFM przedstawiono na Rysunku 74. Zmierzone chropowatości powierzchni mieściły się w przedziale 0,70 – 49 nm, natomiast grubości warstwy aktywnej w przedziale 79 – 158 nm. Chropowatość powierzchni dla cienkich warstw zawierających wyłącznie związki koordynacyjne  $\text{renu(I)}$  była wyraźnie większa niż dla cienkich warstw zawierających kompleks w matrycy polimerowej. Świadczy to o pozytywnym wpływie zastosowania matrycy polimerowej na stabilność urządzenia OLED.

Warstwa aktywna jest zazwyczaj grubsza w przypadku związku koordynacyjnego renu(I) w matrycy polimerowej. Mniejsza grubość warstwy aktywnej prowadzi do zmniejszenia jej rezystywności, poprawiając przepływ ładunków i zwiększając szansę na ich rekombinację, prowadzącą do emisji światła. Pomimo większej grubości warstwy aktywnej, urządzenia OLED ze związkami koordynacyjnymi w matrycy polimerowej charakteryzowały się większą intensywnością luminescencji niż ich odpowiedniki zawierające sam związek koordynacyjny, co potwierdza pozytywny wpływ matrycy polimerowej na efektywność diody.



**Rysunek 74.** Obrazy AFM dla warstw zawierających matrycę PVK z 15% związku koordynacyjnego  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4'-(\text{N-metylopirol-2-il})\text{-terpy})]$  (**1**) – a,  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4'-(2,2'\text{-bitiofen-5-ylo})\text{-terpy})]$  (**4**) – b,  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4'-((\text{etylenodioksy})\text{tiofen-5-ylo})\text{-terpy})]$  (**6**) – c, a także warstwy z czystym PVK – d.

Przeprowadzone badania miały charakter badań wstępnych, a wytworzone diody posiadały prostą architekturę. Wstępne wyniki badań wskazują, że większość diskutowanych w niniejszej pracy związków koordynacyjnych renu(I) nadaje się do wytwarzania urządzeń OLED metodą powlekania obrotowego. Zastosowanie warstwy aktywnej w konfiguracji gość-gospodarz z wykorzystaniem matrycy polimerowej PVK, PBD lub PVK:PBD (50:50 % wagowych) domieszkowanej związkami koordynacyjnymi renu(I) zwiększa stabilność oraz poprawia efektywność diod elektroluminescencyjnych. Pokazano również możliwość polepszenia właściwości elektroluminescencyjnych przedstawionych w pracy urządzeń OLED poprzez wprowadzenie do urządzenia nanodrutów srebra.

## 6 Podsumowanie

Celem nadrzędnym badań realizowanych w ramach pracy doktorskiej było określenie wpływu budowy liganda triiminowego na właściwości optyczne karbonylowych związków koordynacyjnych renu(I)  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\kappa^2\text{-R-terpy})]$ ,  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\kappa^2\text{-R-dtpy})]$  i  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\kappa^2\text{-R-dppy})]$  oraz oszacowanie ich przydatności do wytwarzania urządzeń OLED. Do realizacji celu wybrałem szereg trójkarbonylowych kompleksów renu(I) z ligandami *terpy*, *dtpy* oraz *dppy*, zmodyfikowanymi w pozycji 4' (*terpy*) lub 4 (*dtpy*, *dppy*) o podstawnik R. Związki te są zróżnicowane pod względem właściwości elektronodonorowych i elektronoakceptorowych, zarówno w przypadku pierścieni bocznych w stosunku do centralnego pierścienia pirydynowego (odpowiednio pirydyna, tiazol i pirazyna), jak i podstawnika R. W efekcie prowadzonych badań otrzymałem 45 nowych związków koordynacyjnych renu(I), w tym 22 związki z ligandami opartymi na rdzeniu *terpy*, 14 opartych na rdzeniu *dtpy* oraz 9 opartych na szkielecie *dppy*.

Strukturę molekularną otrzymanych związków określiłem na podstawie rentgenowskiej analizy strukturalnej, spektroskopii NMR, IR, oraz spektrometrii mas lub analizy elementarnej. Dla 22 z 45 otrzymanych związków koordynacyjnych strukturę molekularną potwierdziłem również za pomocą rentgenowskiej analizy strukturalnej. W przypadku wszystkich omawianych związków  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4'\text{-R-terpy})]$ ,  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4\text{-R-dtpy})]$  i  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4\text{-R-dppy})]$  ligand triiminowy koordynował bidentnie do centralnego atomu renu(I), a grupy karbonylowe w ugrupowaniu  $[\text{Re}(\text{CO})_3]^+$  przejawiały geometrię facjalną. Otoczenie atomu centralnego wykazywało geometrię zaburzonego oktaedru, a długości wiązań pomiędzy atomem centralnym a atomami poszczególnych ligandów wynoszą odpowiednio 2,198-2,247 Å dla wiązania Re–N z centralnym pierścieniem pirydylowym liganda triiminowego, 2,145-2,178 Å dla wiązania Re–N z azotem pierścienia bocznego liganda triiminowego, 1,881-1,969 Å dla wiązania Re–C z grupami karbonyłowymi oraz 2,459-2,500 Å dla wiązania Re–Cl.

Właściwości optyczne określiłem za pomocą spektroskopii UV-Vis oraz spektrofluorymetrii, a przy ich interpretacji wspomagałem się obliczeniami kwantowochemicznymi z wykorzystaniem metod DFT oraz TD-DFT. Obliczenia teoretyczne umożliwiły pełniejszą interpretację struktury elektronowej oraz charakterów stanów wzbudzonych biorących udział w absorpcji oraz emisji. Ze względu na charakter stanu wzbudzonego związki koordynacyjne zostały podzielone na 3 grupy – o charakterze MLLCT, ILCT oraz mieszanym ILCT/MLLCT. Zarówno wyniki eksperymentalne jak i obliczenia

kwantowochemiczne wskazują na taki rodzaj przyporządkowania. Na charakter stanu wzbudzonego największy wpływ miał rodzaj podstawnika R, który bezpośrednio modyfikuje najwyżej leżące zajęte orbitale molekularne. Zmiana szkieletu triiminowego ma z kolei największy wpływ na najniżej leżące niezajęte orbitale molekularne.

W następnym kroku zbadałem właściwości termiczne oraz elektrochemiczne otrzymanych związków koordynacyjnych. Większość omawianych w pracy kompleksów wykazywała odpowiednio wysoką temperaturę topnienia, niezbędną w przypadku wykorzystania w optoelektronice. Ponadto 22 związki tworzyły szkła molekularne, cechujące się przezroczystością, homogenicznością oraz izotropowością. Szkła takie są zazwyczaj łatwe do przetworzenia. Nie było jednak możliwym jednoznacznie określić jaka grupa badanych związków koordynacyjnych przejawia bardziej atrakcyjne właściwości termiczne z punktu widzenia urządzeń OLED. Z jednej strony związki z ligandami opartymi na rdzeniu *terpy* oraz *dppy* przejawiają wyższe temperatury topnienia od tych z rdzeniem *dtpy*, to jednak dla związków z rdzeniem *dtpy* uzyskano najwięcej szkieł molekularnych.

Przerwa energetyczna ( $E_g$ ) wszystkich badanych związków koordynacyjnych była niska, co jest korzystne z punktu widzenia technologii OLED. Wpływ szkieletu triiminowego na potencjał redukcji (a także powinowactwo elektronowe) wskazuje na to, że redukcja zachodzi w obrębie tego rdzenia, co zostało dodatkowo potwierdzone obliczeniami kwantowochemicznymi. Pod względem zmian potencjału utlenienia (a także potencjału jonizacji) badane związki koordynacyjne można podzielić dwie grupy. Dla jednej z nich potencjał jonizacji zależy od rdzenia triiminowego, co sugeruje utlenienie na atomie  $\text{renu(I)}$ , natomiast dla drugiej potencjał jonizacji nie zależy od rdzenia i jest podobny do potencjału dla wolnych ligandów, co sugeruje utlenienie na podstawniku R. Przyporządkowanie to zostało potwierdzone przez obliczenia kwantowochemiczne, z wyjątkiem związków z podstawnikami naftylowymi, dla których mechanizm wydaje się bardziej skomplikowany.

W oparciu o uzyskane wyniki badań określiłem wpływ rodzaju liganda triiminowego oraz właściwości elektronodonorowych i elektronoakceptorowych podstawników na właściwości optyczne, termiczne i elektrochemiczne trójkarbonylowych kompleksów  $\text{renu(I)}$ . Zagadnienie to jest bardzo ważne w kontekście przyszłego projektowania związków koordynacyjnych o określonych cechach oraz modelowania właściwości emisyjnych za pomocą zmian strukturalnych.

Dla 39 kompleksów, w ramach współpracy z prof. Ewą Schab-Balcerzak, zostały wytworzone diody elektroluminescencyjne (OLED) w konfiguracji gość-gospodarz lub zawierające jako warstwę aktywną wyłącznie związek koordynacyjny. Otrzymane diody pod

wpływem przyłożonego napięcia emitowały światło z maksimum intensywności w zakresie 583-760 nm. Dla wybranych związków koordynacyjnych zbadano również możliwość wzmocnienia emisji wytwarzanych urządzeń OLED za pomocą wprowadzenia nanodrutów srebra. Chociaż przeprowadzone badania miały charakter badań wstępnych, to jednak potwierdziły możliwość stosowania tego typu połączeń w technice oświetlenia lub wyświetlaczy.

Do najważniejszych osiągnięć zaliczam:

1. Otrzymanie i zbadanie szeregu nowych karbonylowych związków koordynacyjnych  $\text{Ru}(\text{I})$  z ligandami opartymi na rdzeniach *terpy*, *dtpy* oraz *dppy*, stanowiących układy słabo zbadane w literaturze.
2. Określenie wpływu szkieletu triiminowego na właściwości termiczne, bardzo ważne w przypadku zastosowań w optoelektronice.
3. Określenie wpływu rodzaju podstawnika w pozycji R oraz szkieletu triiminowego na właściwości optyczne oraz elektrochemiczne.
4. Określenie charakteru stanów wzbudzonych (MLLCT, ILCT, mieszany ILCT/MLLCT) na podstawie badań spektrofotometrycznych i spektrofluorymetrycznych, wspomaganych obliczeniami kwantowochemicznymi.
5. Potwierdzenie emisji ze stanu trypletowego za pomocą spektrofluorymetrii, absorpcji przejściowej w zakresie nanosekundowym oraz obliczeń kwantowochemicznych.
6. Wykazanie przydatności zsyntezowanych związków koordynacyjnych w technologii OLED.



## 7 Bibliografia

- 1 M. Kasha, *Discuss Faraday Soc.*, 1950, **9**, 14–19.
- 2 J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Springer US, New York, 3rd edn., 2006.
- 3 E. Becquerel, *Ann. Chim. Phys.*, 1859, **3**, 5.
- 4 J. Kerr, *Lond. Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci.*, 1875, **50**, 337–348.
- 5 H. Abraham i J. Lemoine, *Séances Société Fr. Phys.*, 1899, **44**, 155.
- 6 Wood Robert Williams, *Proc. R. Soc. Lond. Ser. Contain. Pap. Math. Phys. Character*, 1921, **99**, 362–371.
- 7 E. Gaviola, *Ann. Phys.*, 1926, **386**, 681–710.
- 8 M. Y. Berezin i S. Achilefu, *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 2641–2684.
- 9 W. R. Ware, w *Creation and Detection of the Excited State*, Marcel Dekker, Nowy Jork, 1971, p. 203.
- 10 L. A. Kubetsky, *Proc. Inst. Radio Eng.*, 1937, **25**, 421–433.
- 11 V. K. Zworykin, G. A. Morton i L. Malter, *Proc. Inst. Radio Eng.*, 1936, **24**, 351–375.
- 12 H. Iams i B. Salzberg, *Proc. Inst. Radio Eng.*, 1935, **23**, 55–64.
- 13 J. M. Dias Pereira, *IEEE Instrum. Meas. Mag.*, 2006, **9**, 27–35.
- 14 D. Ware i P. Mansfield, *Rev. Sci. Instrum.*, 1966, **37**, 1167–1171.
- 15 M. C. Studer, U. P. Wild i H. H. Günthard, *J. Phys. [E]*, 1970, **3**, 847.
- 16 W. Becker, H. Stiel, Verfahren zur mehrdimensionalen zeitaufgelösten Messung von Lichtsignalen durch Photonen-zählung, Patent WP 282 518, G01 J/327 7903 (1998)
- 17 B. Valeur, w *Fluorescence Spectroscopy in Biology: Advanced Methods and their Applications to Membranes, Proteins, DNA, and Cells*, eds. M. Hof, R. Hutterer i V. Fidler, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2005, pp. 30–48.
- 18 R. Rusakowicz i A. C. Testa, *J. Phys. Chem.*, 1968, **72**, 2680–2681.
- 19 K. P. Ghiggino, P. F. Skilton i P. J. Thistlethwaite, *J. Photochem.*, 1985, **31**, 113–121.
- 20 R. F. Chen, *Anal. Lett.*, 1967, **1**, 35–42.
- 21 Douglas. Magde, J. H. Brannon, T. L. Cremers i John. Olmsted, *J. Phys. Chem.*, 1979, **83**, 696–699.
- 22 J. H. Brannon i D. Magde, *J. Phys. Chem.*, 1978, **82**, 705–709.
- 23 M. Fischer i J. Georges, *Chem. Phys. Lett.*, 1996, **260**, 115–118.
- 24 J. W. Eastman, *Photochem. Photobiol.*, 1967, **6**, 55–72.
- 25 M. J. Adams, J. G. Highfield i G. F. Kirkbright, *Anal. Chem.*, 1977, **49**, 1850–1852.
- 26 L. J. Borja, M. Zürich, C. D. Pemmaraju, M. Schultze, K. Ramasesha, A. Gandman, J. S. Prell, D. Prendergast, D. M. Neumark i S. R. Leone, *J. Opt. Soc. Am. B*, 2016, **33**, C57–C64.
- 27 C. V. Shank i E. P. Ippen, *Appl. Phys. Lett.*, 1974, **24**, 373–375.
- 28 E. P. Ippen i C. V. Shank, *Appl. Phys. Lett.*, 1975, **27**, 488–490.
- 29 R. L. Fork, C. H. B. Cruz, P. C. Becker i C. V. Shank, *Opt Lett*, 1987, **12**, 483–485.
- 30 P. M. W. French, J. A. R. Williams i J. R. Taylor, *Opt Lett*, 1989, **14**, 686–688.
- 31 C. García-Iriepa, M. Gueye, J. Léonard, D. Martínez-López, P. J. Campos, L. M. Frutos, D. Sampedro i M. Marazzi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, **18**, 6742–6753.
- 32 P. Changenet-Barret, C. Loukou, C. Ley, F. Lacombe, P. Plaza, J.-M. Mallet i M. M. Martin, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 13715–13723.
- 33 A. P. Razjivin, E. P. Lukashev, V. O. Kompanets, V. S. Kozlovsky, A. A. Ashikhmin, S. V. Chekalin, A. A. Moskalenko i V. Z. Paschenko, *Photosynth. Res.*, 2017, **133**, 289–295.
- 34 D. E. Kuehner, C. Heyer, C. Rämisch, U. M. Fornefeld, H. W. Blanch i J. M. Prausnitz, *Biophys. J.*, 1997, **73**, 3211–3224.

- 35 Y. Yu, K. A. Click, S. M. Polen, M. He, C. M. Hadad i Y. Wu, *J. Phys. Chem. C*, 2017, **121**, 20720–20728.
- 36 T. Katayama, Y. Ishibashi, Y. Morii, C. Ley, J. Brazard, F. Lacombat, P. Plaza, M. M. Martin i H. Miyasaka, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 4560–4563.
- 37 C. Flors, I. Oesterling, T. Schnitzler, E. Fron, G. Schweitzer, M. Sliwa, A. Herrmann, M. van der Auweraer, F. C. de Schryver, K. Müllen i J. Hofkens, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 4861–4870.
- 38 T. Fukaminato, T. Doi, N. Tamaoki, K. Okuno, Y. Ishibashi, H. Miyasaka i M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 4984–4990.
- 39 C.-C. Hsieh, P.-T. Chou, C.-W. Shih, W.-T. Chuang, M.-W. Chung, J. Lee i T. Joo, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 2932–2943.
- 40 T. Chatterjee, F. Lacombat, D. Yadav, M. Mandal, P. Plaza, A. Espagne i P. K. Mandal, *J. Phys. Chem. B*, 2016, **120**, 9716–9722.
- 41 T. Nagasaka, H. Sotome, Y. Yoshida, Y. Yokoyama i H. Miyasaka, *J. Phys. Chem. C*, 2018, **122**, 24987–24995.
- 42 T. Kumpulainen, B. Lang, A. Rosspeintner i E. Vauthey, *Chem. Rev.*, 2017, **117**, 10826–10939.
- 43 A. Cannizzo, O. Bräm, G. Zgrablic, A. Tortschanoff, A. A. Oskoueï, F. van Mourik i M. Chergui, *Opt Lett*, 2007, **32**, 3555–3557.
- 44 M. Wrighton, *Chem. Rev.*, 1974, **74**, 401–430.
- 45 M. Wrighton i D. L. Morse, *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, **96**, 998–1003.
- 46 A. Kumar, S.-S. Sun i A. J. Lees, *Top. Organomet. Chem.*, 2010, **29**, 37–71.
- 47 D. J. Stufkens i A. Vlček, *Coord. Chem. Rev.*, 1998, **177**, 127–179.
- 48 A. Juris, S. Campagna, I. Bidd, J. M. Lehn i R. Ziessel, *Inorg. Chem.*, 1988, **27**, 4007–4011.
- 49 J. V. Caspar i T. J. Meyer, *J. Phys. Chem.*, 1983, **87**, 952–957.
- 50 A. Vlček, w *Photophysics of Organometallics*, ed. A. J. Lees, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2009, vol. 29, pp. 115–158.
- 51 L. Rodríguez, M. Ferrer, O. Rossell, F. J. S. Duarte, A. Gil Santos i J. C. Lima, *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, 2009, **204**, 174–182.
- 52 A. Gabrielsson, M. Busby, P. Matousek, M. Towrie, E. Hevia, L. Cuesta, J. Perez, S. Zálaiš i A. Vlček, *Inorg. Chem.*, 2006, **45**, 9789–9797.
- 53 B. D. Rossenaar, D. J. Stufkens i A. Vlček, *Inorg. Chem.*, 1996, **35**, 2902–2909.
- 54 C. Daniel, w *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*, American Cancer Society, 2011.
- 55 J. C. Luong, R. A. Faltynek i M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, **102**, 7892–7900.
- 56 R. Ziessel, A. Juris i M. Venturi, *Inorg. Chem.*, 1998, **37**, 5061–5069.
- 57 Del Guerzo, S. Leroy, F. Fages i R. H. Schmehl, *Inorg. Chem.*, 2002, **41**, 359–366.
- 58 L. Wallace i D. P. Rillema, *Inorg. Chem.*, 1993, **32**, 3836–3843.
- 59 K. S. Kisel, T. Eskelinen, W. Zafar, A. I. Solomatina, P. Hirva, E. V. Grachova, S. P. Tunik i I. O. Koshevoy, *Inorg. Chem.*, 2018, **57**, 6349–6361.
- 60 D. Magde, M. D. Magde i E. C. Glazer, *Coord. Chem. Rev.*, 2016, **306**, 447–467.
- 61 M. M. Glezen i A. J. Lees, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, **111**, 6602–6610.
- 62 T. Morimoto, M. Ito, K. Koike, T. Kojima, T. Ozeki i O. Ishitani, *Chem. – Eur. J.*, 2012, **18**, 3292–3304.
- 63 C. Garino, T. Ruiu, L. Salassa, A. Albertino, G. Volpi, C. Nervi, R. Gobetto i K. I. Hardcastle, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2008, **2008**, 3587–3591.
- 64 L. Salassa, C. Garino, A. Albertino, G. Volpi, C. Nervi, R. Gobetto i K. I. Hardcastle, *Organometallics*, 2008, **27**, 1427–1435.



- 65 H. van der Salm, C. B. Larsen, J. R. W. McLay, M. G. Fraser, N. T. Lucas i K. C. Gordon, *Dalton Trans.*, 2014, **43**, 17775–17785.
- 66 L. D. Ramos, R. N. Sampaio, F. F. de Assis, K. T. de Oliveira, P. Homem-de-Mello, A. O. T. Patrocínio i K. P. M. Frin, *Dalton Trans.*, 2016, **45**, 11688–11698.
- 67 A. B. S. Elliott, R. Horvath, X.-Z. Sun, M. G. Gardiner, K. Müllen, N. T. Lucas, M. W. George i K. C. Gordon, *Inorg. Chem.*, 2016, **55**, 4710–4719.
- 68 J. E. Yarnell, J. C. Deaton, C. E. McCusker i F. N. Castellano, *Inorg. Chem.*, 2011, **50**, 7820–7830.
- 69 F. L. Thorp-Greenwood, V. E. Pritchard, M. P. Coogan i M. J. Hardie, *Organometallics*, 2016, **35**, 1632–1642.
- 70 A. Cannizzo, A. M. Blanco-Rodríguez, A. El Nahhas, J. Šebera, S. Zális, Jr. Vlček Antonín i M. Chergui, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 8967–8974.
- 71 A. El Nahhas, A. Cannizzo, F. van Mourik, A. M. Blanco-Rodríguez, S. Zális, A. Vlček i M. Chergui, *J. Phys. Chem. A*, 2010, **114**, 6361–6369.
- 72 A. El Nahhas, C. Consani, A. M. Blanco-Rodríguez, K. M. Lancaster, O. Braem, A. Cannizzo, M. Towrie, I. P. Clark, S. Zális, M. Chergui i A. Vlček, *Inorg. Chem.*, 2011, **50**, 2932–2943.
- 73 A. El Nahhas, R. M. van der Veen, T. J. Penfold, V. T. Pham, F. A. Lima, R. Abela, A. M. Blanco-Rodríguez, S. Zális, A. Vlček, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, C. J. Milne i M. Chergui, *J. Phys. Chem. A*, 2013, **117**, 361–369.
- 74 J. R. Schoonover, P. Chen, W. D. Bates, R. B. Dyer i T. J. Meyer, *Inorg. Chem.*, 1994, **33**, 793–797.
- 75 A. Vlček Jr. i S. Zális, *Spec. Issue Highlighting Many Asp. Electron. Spectroscopy Inorg. Compd.*, 2007, **251**, 258–287.
- 76 C.-H. Fan, P. Sun, T.-H. Su i C.-H. Cheng, *Adv. Mater.*, 2011, **23**, 2981–2985.
- 77 Q. Wang, I. W. H. Oswald, M. R. Perez, H. Jia, B. E. Gnade i M. A. Omary, *Adv. Funct. Mater.*, 2013, **23**, 5420–5428.
- 78 G.-W. Zhao, J.-H. Zhao, Y.-X. Hu, D.-Y. Zhang i X. Li, *Synth. Met.*, 2016, **212**, 131–141.
- 79 W. K. Chan, P. K. Ng, X. Gong i S. Hou, *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **75**, 3920–3922.
- 80 X. Gong, P. K. Ng i W. K. Chan, *Adv. Mater.*, 1998, **10**, 1337–1340.
- 81 B. Li, M. Li, Z. Hong, W. Li, T. Yu i H. Wei, *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **85**, 4786–4788.
- 82 Z. Si, J. Li, B. Li, Z. Hong, S. Liu i W. Li, *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 3920–3925.
- 83 X. Liu, H. Xia, W. Gao, Q. Wu, X. Fan, Y. Mu i C. Ma, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 3485–3492.
- 84 T. Yu, D. P.-K. Tsang, V. K.-M. Au, W. H. Lam, M.-Y. Chan i V. W.-W. Yam, *Chem. – Eur. J.*, 2013, **19**, 13418–13427.
- 85 V. Fernandez-Moreira, F. L. Thorp-Greenwood, R. J. Arthur, B. M. Kariuki, R. L. Jenkins i M. P. Coogan, *Dalton Trans.*, 2010, **39**, 7493–7503.
- 86 B. A. Frenzel, J. E. Schumaker, D. R. Black i S. E. Hightower, *Dalton Trans.*, 2013, **42**, 12440–12451.
- 87 D. R. Black i S. E. Hightower, *Inorg. Chem. Commun.*, 2012, **24**, 16–19.
- 88 B. Laramée-Milette, N. Zaccheroni, F. Palomba i G. S. Hanan, *Chem. – Eur. J.*, 2017, **23**, 6370–6379.
- 89 B. Laramée-Milette, C. Lachance-Brais i G. S. Hanan, *Dalton Trans.*, 2015, **44**, 41–45.
- 90 M. P. Coogan, V. Fernández-Moreira, B. M. Kariuki, S. J. A. Pope i F. L. Thorp-Greenwood, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, **48**, 4965–4968.
- 91 D. Wang, Q.-L. Xu, S. Zhang, H.-Y. Li, C.-C. Wang, T.-Y. Li, Y.-M. Jing, W. Huang, Y.-X. Zheng i G. Accorsi, *Dalton Trans.*, 2013, **42**, 2716–2723.
- 92 G. Velmurugan i P. Venuvanalingam, *Dalton Trans.*, 2015, **44**, 8529–8542.

- 93 T.-T. Zhang, J.-F. Jia, Y. Ren i H.-S. Wu, *J. Phys. Chem. A*, 2011, **115**, 3174–3181.
- 94 G. Velmurugan, B. K. Ramamoorthi i P. Venuvanalingam, *Phys Chem Chem Phys*, 2014, **16**, 21157–21171.
- 95 F. Zhao, J. Wang i Y. Wang, *Inorganica Chim. Acta*, 2012, **387**, 100–105.
- 96 H. Xia, F. Zhao, W. Liu i Y. Wang, *J. Organomet. Chem.*, 2013, **727**, 10–18.
- 97 *CrysAlis RED*, Oxford Diffraction Ltd., 2011.
- 98 G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.*, 2015, **71**, 3–8.
- 99 M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, N. J. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski i D. J. Fox, *Gaussian 09, Revision E.01*, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, USA, 2009.
- 100 M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman i D. J. Fox, *Gaussian~16 Revision B.01*, 2016.
- 101 C. Adamo i V. Barone, *J. Chem. Phys.*, 1999, **110**, 6158–6170.
- 102 J. P. Perdew, K. Burke i M. Ernzerhof, *Phys Rev Lett*, 1996, **77**, 3865–3868.
- 103 F. Weigend i R. Ahlrichs, *Phys Chem Chem Phys*, 2005, **7**, 3297–3305.
- 104 D. Rappoport i F. Furche, *J. Chem. Phys.*, 2010, **133**, 134105.
- 105 D. Andrae, U. Häußermann, M. Dolg, H. Stoll i H. Preuß, *Theor. Chim. Acta*, 1990, **77**, 123–141.
- 106 E. Cancès, B. Mennucci i J. Tomasi, *J. Chem. Phys.*, 1997, **107**, 3032–3041.
- 107 M. Cossi, V. Barone, B. Mennucci i J. Tomasi, *Chem. Phys. Lett.*, 1998, **286**, 253–260.
- 108 B. Mennucci i J. Tomasi, *J. Chem. Phys.*, 1997, **106**, 5151–5158.
- 109 M. J. G. Peach, P. Benfield, T. Helgaker i D. J. Tozer, *J. Chem. Phys.*, 2008, **128**, 044118.
- 110 M. J. G. Peach, C. R. L. Sueur, K. Ruud, M. Guillaume i D. J. Tozer, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, **11**, 4465.
- 111 J. Plötnner, D. J. Tozer i A. Dreuw, *J. Chem. Theory Comput.*, 2010, **6**, 2315–2324.
- 112 M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. Su, T. L. Windus, M. Dupuis i J. A. Montgomery, *J. Comput. Chem.*, 1993, **14**, 1347–1363.

- 113 M. S. Gordon i M. W. Schmidt, w *Theory and Applications of Computational Chemistry*, Elsevier, 2005, pp. 1167–1189.
- 114 A. V. Marenich, C. J. Cramer i D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. B*, 2009, **113**, 6378–6396.
- 115 B. O. Roos, w *Lecture Notes in Quantum Chemistry*, ed. B. O. Roos, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1992, vol. 58, pp. 177–254.
- 116 B. O. Roos, w *Advances in Chemical Physics*, ed. K. P. Lawley, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 1987, vol. 69, pp. 399–445.
- 117 Kerstin. Andersson, P.-Å. Malmqvist, B. O. Roos, A. J. Sadlej i Krzysztof. Wolinski, *J. Phys. Chem.*, 1990, **94**, 5483–5488.
- 118 J. Finley, P.-Å. Malmqvist, B. O. Roos i L. Serrano-Andrés, *Chem. Phys. Lett.*, 1998, **288**, 299–306.
- 119 G. Karlström, R. Lindh, P.-Å. Malmqvist, B. O. Roos, U. Ryde, V. Veryazov, P.-O. Widmark, M. Cossi, B. Schimmelpfennig, P. Neogrady i L. Seijo, *Comput. Mater. Sci.*, 2003, **28**, 222–239.
- 120 V. Veryazov, P.-O. Widmark, L. Serrano-Andrés, R. Lindh i B. O. Roos, *Int. J. Quantum Chem.*, 2004, **100**, 626–635.
- 121 F. Aquilante, L. De Vico, N. Ferré, G. Ghigo, P.- Å. Malmqvist, P. Neogrady, T. B. Pedersen, M. Pitoňák, M. Reiher, B. O. Roos, L. Serrano-Andrés, M. Urban, V. Veryazov i R. Lindh, *J. Comput. Chem.*, 2010, **31**, 224–247.
- 122 P.-O. Widmark, P.- Å Malmqvist i B. O. Roos, *Theor. Chim. Acta*, 1990, **77**, 291–306.
- 123 P.-O. Widmark, B. J. Persson i B. O. Roos, *Theor. Chim. Acta*, 1991, **79**, 419–432.
- 124 P. Bultink, A. Al-Ghamdi, P. Joshi, I. Korobkov, T. Woo i D. Richeson, *Dalton Trans*, 2016, **45**, 8885–8896.
- 125 A. J. Amoroso, A. Banu, M. P. Coogan, P. G. Edwards, G. Hossain i K. M. A. Malik, *Dalton Trans*, 2010, **39**, 6993–7003.
- 126 L. S. Liao, J. He, X. Zhou, M. Lu, Z. H. Xiong, Z. B. Deng, X. Y. Hou i S. T. Lee, *J. Appl. Phys.*, 2000, **88**, 2386–2390.
- 127 A. Plante, S. Palato, O. Lebel i A. Soldera, *J. Mater. Chem. C*, 2013, **1**, 1037–1042.
- 128 J. A. McEwan, A. J. Clulow, A. Nelson, N. R. Yepuri, P. L. Burn i I. R. Gentle, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, **9**, 14153–14161.
- 129 P. Bujak, I. Kulszewicz-Bajer, M. Zagorska, V. Maurel, I. Wielgus i A. Pron, *Chem Soc Rev*, 2013, **42**, 8895–8999.
- 130 E. Louis, E. San-Fabián, M. A. Díaz-García, G. Chiappe i J. A. Vergés, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2017, **8**, 2445–2449.
- 131 C. M. Cardona, W. Li, A. E. Kaifer, D. Stockdale i G. C. Bazan, *Adv. Mater.*, **23**, 2367–2371.
- 132 A. Maron, A. Szlapa, T. Klemens, S. Kula, B. Machura, S. Krompiec, J. G. Malecki, A. Switlicka-Olszewska, K. Erfurt i A. Chrobok, *Org Biomol Chem*, 2016, **14**, 3793–3808.
- 133 A. Maroń, S. Kula, A. Szlapa-Kula, A. Świtlicka, B. Machura, S. Krompiec, J. G. Małecki, R. Kruszyński, A. Chrobok, E. Schab-Balcerzak, S. Kotowicz, M. Siwy, K. Smolarek, S. Maćkowski, H. Janeczek i M. Libera, *Eur. J. Org. Chem.*, 2017, **2017**, 2730–2745.
- 134 T. Klemens, A. Świtlicka, B. Machura, S. Kula, S. Krompiec, K. Łaba, M. Korzec, M. Siwy, H. Janeczek, E. Schab-Balcerzak, M. Szalkowski, J. Grzelak i S. Maćkowski, *Dyes Pigments*, 2019, **163**, 86–101.
- 135 T. Klemens, A. Świtlicka, A. Szlapa-Kula, S. Krompiec, P. Lodowski, A. Chrobok, M. Godlewska, S. Kotowicz, M. Siwy, K. Bednarczyk, M. Libera, S. Maćkowski, T. Pędziński, E. Schab-Balcerzak i B. Machura, *Appl. Organomet. Chem.*, 2018, **32**, e4611.

- 136 J. Palion-Gazda, B. Machura, T. Klemens, A. Szlapa-Kula, S. Krompiec, M. Siwy, H. Janeczek, E. Schab-Balcerzak, J. Grzelak i S. Maćkowski, *Dyes Pigments*, 2019, **166**, 283–300.
- 137 C. B. Larsen, H. van der Salm, C. A. Clark, A. B. S. Elliott, M. G. Fraser, R. Horvath, N. T. Lucas, X.-Z. Sun, M. W. George i K. C. Gordon, *Inorg. Chem.*, 2014, **53**, 1339–1354.
- 138 F. Ragone, P. D. Gara, F. S. García Einschlag, A. G. Lappin, G. J. Ferraudi, E. Wolcan i G. T. Ruiz, *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, 2018, **358**, 147–156.
- 139 T. M. McLean, J. L. Moody, M. R. Waterland i S. G. Telfer, *Inorg. Chem.*, 2012, **51**, 446–455.
- 140 H. van der Salm, M. G. Fraser, R. Horvath, J. O. Turner, G. M. Greetham, I. P. Clark, M. Towrie, N. T. Lucas, M. W. George i K. C. Gordon, *Inorg. Chem.*, 2014, **53**, 13049–13060.
- 141 D. Bhattacharya, *Inorg. Chem. Commun.*, 2013, **36**, 159–162.
- 142 X.-Z. Yang, T.-T. Zhang, J. Wei, J.-F. Jia i H.-S. Wu, *Int. J. Quantum Chem.*, 2015, **115**, 1467–1474.
- 143 X.-Z. Yang, Y.-L. Wang, J.-Y. Guo, T.-T. Zhang, J.-F. Jia i H.-S. Wu, *Mater. Chem. Phys.*, 2016, **178**, 173–181.
- 144 X. Ji, P. Zhang, W. Wei, H. Zhang i B. Xia, *J. Organomet. Chem.*, 2018, **862**, 40–52.
- 145 Q. Wu, T. Zhang, Q. Peng, D. Wang i Z. Shuai, *Phys Chem Chem Phys*, 2014, **16**, 5545–5552.
- 146 K. Kotwica, P. Bujak, D. Wamil, A. Pieczonka, G. Wiosna-Salyga, P. A. Gunka, T. Jarocho, R. Nowakowski, B. Luszczynska, E. Witkowska, I. Glowacki, J. Ulanski, M. Zagorska i A. Pron, *J. Phys. Chem. C*, 2015, **119**, 10700–10708.
- 147 T. Zhu i T. Van Voorhis, *J. Phys. Chem. C*, 2016, **120**, 19987–19994.
- 148 K. Smolarek, B. Ebenhoch, N. Czechowski, A. Prymaczek, M. Twardowska, I. Samuel i S. Mackowski, *Appl. Phys. Lett.*, 2013, **103**, 203302–203302.
- 149 X. Zhang, Z. Wu, D. Wang, D. Wang, R. He i X. Hou, *Appl. Surf. Sci.*, 2010, **256**, 4468–4472.
- 150 M. R. Fadavieslam, *Optik*, 2019, **182**, 452–457.

## 8 Dorobek naukowy

### Publikacje:

1. J. Palion-Gazda, B. Machura, **T. Klemens**, J. Kłak, Pseudohalide manganese(II) complexes of 2-hydroxymethylbenzimidazole - Synthesis, spectroscopy, X-ray structure and magnetic properties, *Polyhedron*, 2014, **81**, 465-474 (**IF = 2,284; punkty ministerialne = 100**)
2. J. Palion-Gazda, **T. Klemens**, B. Machura, J. Vallejo, F. Lloret, M. Julve, Single ion magnet behaviour in a two-dimensional network of dicyanamide-bridged cobalt(II) ions, *Dalton Transactions*, 2015, **44**, 2989-2992 (**IF = 4,052; punkty ministerialne = 140**)
3. **T. Klemens**, A. Świtlicka-Olszewska, B. Machura, M. Grucela, H. Janeczek, E. Schab-Balcerzak, A. Szłapa, S. Kula, S. Krompiec, K. Smolarek, D. Kowalska, S. Mackowski, K. Erfurt, P. Lodowski, Synthesis, Photophysical Properties and Application in Organic Light Emitting Devices of Rhenium(I) Carbonyls incorporating Functionalized 2,2':6',2''-terpyridines, *RSC Advances*, 2016, **6**, 56335-56352 (**IF = 3,049; punkty ministerialne = 100**)
4. A. Świtlicka, **T. Klemens**, B. Machura, E. Schab-Balcerzak, K. Laba, M. Lapkowski, M. Grucela, J. E. Nycz, M. Szala, M. Kania, Rhenium(I) complexes with phenanthrolines bearing electron withdrawing Cl and electron donating CH<sub>3</sub> substituents - synthesis, photophysical, thermal and electrochemical properties with electroluminescence ability, *RSC Advances*, 2016, **6**, 112908-112918 (**IF = 3,049; punkty ministerialne = 100**)
5. A. Maroń, A. Szłapa, **T. Klemens**, S. Kula, B. Machura, S. Krompiec, J. Malecki, A. Świtlicka-Olszewska, K. Erfurt, A. Chrobok, Tuning the photophysical properties of 4'-substituted terpyridines - experimental and theoretical study, *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2016, **14**, 3793-3808 (**IF = 3,49; punkty ministerialne = 100**)
6. A. Świtlicka-Olszewska, **T. Klemens**, I. Nawrot, B. Machura, R. Kruszynski, Novel Re(I) tricarbonyl coordination compound of 5-amino-1,10-phenanthroline - synthesis, structural, photophysical and computational studies, *Journal of Luminescence*, 2016, **171**, 166-175 (**IF = 2,961; punkty ministerialne = 70**)
7. **T. Klemens**, A. Świtlicka-Olszewska, B. Machura, M. Grucela, E. Schab-Balcerzak, K. Smolarek, S. Mackowski, A. Szłapa, S. Kula, S. Krompiec, P. Lodowski, A. Chrobok, Rhenium(I) terpyridine complexes - synthesis, photophysical properties and application in organic light emitting devices, *Dalton Transactions*, 2016, **45**, 1746-1762 (**IF = 4,052; punkty ministerialne = 140**)
8. A. Świtlicka-Olszewska, J. Palion-Gazda, **T. Klemens**, B. Machura, J. Vallejo, J. Cano, F. Lloret, M. Julve, Single-ion magnet behaviour in mononuclear and two-dimensional dicyanamide-containing cobalt(II) complexes, *Dalton Transactions*, 2016, **45**, 10181-10193 (**IF = 4,052; punkty ministerialne = 140**)

9. A. Świtlicka-Olszewska, **T. Klemens**, I. Nawrot, B. Machura, R. Kruszynski, Reply to the comment on: Novel Re(I) tricarbonyl coordination compound of 5-amino-1,10-phenanthroline - Synthesis, structural, photophysical and computational studies, *Journal of Luminescence*, 2017, **184**, 305 (**IF = 2,961; punkty ministerialne = 70**)
10. **T. Klemens**, K. Czerwińska, A. Szlapa-Kula, S. Kula, A. Świtlicka, S. Kotowicz, M. Siwy, K. Bednarczyk, S. Krompiec, K. Smolarek, S. Maćkowski, W. Danikiewicz, Ewa Schab-Balcerzak, B. Machura, Synthesis, spectroscopic, electrochemical and computational studies of rhenium(I) tricarbonyl complexes based on bidentate-coordinated 2,6-di(thiazol-2-yl)pyridine derivatives, *Dalton Transaction*, 2017, **46**, 9605-9620 (**IF = 4,052; punkty ministerialne = 140**)
11. **T. Klemens**, A. Świtlicka, A. Szlapa-Kula, S. Krompiec, P. Lodowski, A. Chrobok, M. Godlewska, S. Kotowicz, M. Siwy, K. Bednarczyk, M. Libera, S. Maćkowski, T. Pędziński, E. Schab-Balcerzak, B. Machura, Experimental and computational exploration of photophysical and electroluminescent properties of modified 2,2':6',2''-terpyridine, 2,6-di(thiazol-2-yl)pyridine and 2,6-di(pyrazin-2-yl)pyridine ligands and their Re(I) complexes, *Applied Organometallic Chemistry*, 2018, **32**, e4611 (**IF = 3,259; punkty ministerialne = 100**)
12. **T. Klemens**, A. Świtlicka, A. Szlapa-Kula, Ł. Łapok, M. Obłoz, M. Siwy, M. Szalkowski, S. Maćkowski, M. Libera, E. Schab-Balcerzak, B. Machura, Tuning Optical Properties of Re(I) Carbonyl Complexes by Modifying Push-Pull Ligands Structure, *Organometallics*, 2019, **38**, 4206-4223 (**IF = 4,1; punkty ministerialne = 100**)
13. **T. Klemens**, A. Świtlicka, S. Kula, M. Siwy, K. Łaba, J. Grzelak, M. Szalkowski, S. Maćkowski, E. Schab-Balcerzak, B. Machura, The effect of 2-, 3- and 4-pyridyl substituents on photophysics of fac-[ReCl(CO)<sub>3</sub>(n-pytpy-κ<sup>2</sup>N)] complexes: Experimental and theoretical insights, *Journal of Luminescence*, 2019, **209**, 346-356 (**IF = 2,961; punkty ministerialne = 70**)
14. J. Palion-Gazda, B. Machura, **T. Klemens**, A. Szlapa-Kula, S. Krompiec, M. Siwy, H. Janeczek, E. Schab-Balcerzak, J. Grzelak, S. Maćkowski, Structure-dependent and environment-responsive optical properties of the trisheterocyclic systems with electron donating amino groups, *Dyes and Pigments*, 2019, **166**, 283-300 (**IF = 4,018; punkty ministerialne = 100**)
15. **T. Klemens**, A. Świtlicka, B. Machura, S. Kula, S. Krompiec, K. Łaba, M. Korzec, M. Siwy, H. Janeczek, E. Schab-Balcerzak, M. Szalkowski, J. Grzelak, S. Maćkowski, A family of solution processable ligands and their Re(I) complexes towards light emitting applications, *Dyes and Pigments*, 2019, **163**, 86-101 (**IF = 4,018; punkty ministerialne = 100**)

### Udział w konferencjach naukowych:

1. T. Klemens, A. Świtlicka-Olszewska, B. Machura; Rhenium complexes incorporating 2,2':6',2''-terpyridine derivatives – synthesis and photoluminescence properties. 31.05.2015-05.06.2015 Smolenice, XXV. International Conference on Coordination and Bioinorganic Chemistry, prezentacja ustna
2. T. Klemens, A. Świtlicka-Olszewska, B. Machura; Fotoluminescencyjne właściwości karbonylowych kompleksów renu(I) z pochodnymi 2,2':6',2''-terpirydyny – obliczenia metodami DFT. 18.09.2015 Chorzów, IV ogólnopolska konferencja „Pomiędzy naukami – zjazd fizyków i chemików”, prezentacja ustna
3. T. Klemens, A. Świtlicka-Olszewska, B. Machura; Fotofizyka karbonylowych kompleksów renu(I) z pochodnymi 2,2':6',2''-terpirydyny, 2,6-di(tiazol-2-il)pirydyny oraz 2,6-di(pirazyń-2-yl)pirydyny – eksperyment a obliczenia DFT. 16.09.2016 Chorzów, V ogólnopolska konferencja „Pomiędzy naukami – zjazd fizyków i chemików”, poster
4. T. Klemens, A. Świtlicka, B. Machura; Synthesis, crystal structure and spectroscopic properties of rhenium(I) carbonyl complexes with 2,6-di(thiazol-2-yl)pyridine derivatives. 05-09.12.2016 Karpacz, XX<sup>th</sup> International Winter School on Coordination Chemistry, prezentacja ustna

### Udział w grantach:

1. PBS2/A5/40/2014 finansowanego ze środków NCBiR (zatrudnienie w wymiarze ½ etatu na okres 01.07.2015-30.06.2016).
2. OPUS DEC-2017/25/B/ST5/01611 finansowanego ze środków NCN (wykonawca).

### Stypendia:

1. Stypendium Ministra za wybitne osiągnięcia na rok akademicki 2016/2017 dla doktorantów.
2. Stypendium Rektora dla najlepszych doktorantów na rok akademicki 2015/2016, 2016/2017 oraz 2017/2018.

### Indeks Hirscha: 7

### Najlepiej cytowane prace:

1. J. Palion-Gazda, **T. Klemens**, B. Machura, J. Vallejo, F. Lloret, M. Julve, Single ion magnet behaviour in a two-dimensional network of dicyanamide-bridged cobalt(II) ions, *Dalton Transactions*, 2015, **44**, 2989-2992 (**42 cytowania**)

2. A. Świtlicka-Olszewska, J. Palion-Gazda, **T. Klemens**, B. Machura, J. Vallejo, J. Cano, F. Lloret, M. Julve, Single-ion magnet behaviour in mononuclear and two-dimensional dicyanamide-containing cobalt(II) complexes, *Dalton Transactions*, 2016, **45**, 10181-10193 (**33 cytowania**)
3. **T. Klemens**, A. Świtlicka-Olszewska, B. Machura, M. Grucela, E. Schab-Balcerzak, K. Smolarek, S. Mackowski, A. Szłapa, S. Kula, S. Krompiec, P. Lodowski, A. Chrobok, Rhenium(I) terpyridine complexes - synthesis, photophysical properties and application in organic light emitting devices, *Dalton Transactions*, 2016, **45**, 1746-1762 (**28 cytowań**)
4. A. Maroń, A. Szłapa, **T. Klemens**, S. Kula, B. Machura, S. Krompiec, J. Malecki, A. Świtlicka-Olszewska, K. Erfurt, A. Chrobok, Tuning the photophysical properties of 4'-substituted terpyridines - experimental and theoretical study, *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2016, **14**, 3793-3808 (**22 cytowania**)



## 9 Aneks

**Tabela A1.** Porównanie doświadczalnych i teoretycznych długości wiązań oraz kątów pomiędzy nimi dla związków koordynacyjnych **2, 3, 4, 7, 8, 10, 11, 12, 13, 18, 19, 23, 24, 25, 28, 29, 31, 33, 35, 36, 37 i 42.**

	<b>2</b>		<b>3</b>		<b>4</b>		<b>7</b>	
	doświadczalne	teoretyczne	doświadczalne	teoretyczne	doświadczalne	teoretyczne	doświadczalne	teoretyczne
<b>Długości wiązań [Å]</b>								
Re(1)–C(1)	1,925(10)	1,913	1,920(8)	1,919	1,926(7)	1,939	1,919(8)	1,921
Re(1)–C(2)	1,898(9)	1,939	1,888(7)	1,937	1,893(6)	1,913	1,891(5)	1,904
Re(1)–C(3)	1,946(10)	1,921	1,897(7)	1,915	1,901(6)	1,921	1,906(6)	1,904
Re(1)–N(1)	2,157(6)	2,202	2,170(5)	2,202	2,149(5)	2,203	2,162(4)	2,178
Re(1)–N(2)	2,209(5)	2,266	2,219(5)	2,262	2,214(4)	2,264	2,223(4)	2,237
Re(1)–Cl(1)	2,483(2)	2,550	2,4828(16)	2,554	2,4858(13)	2,550	2,4839(13)	2,502
C(1)–O(1)	1,141(11)	1,170	1,153(8)	1,168	1,140(8)	1,170	1,141(8)	1,150
C(2)–O(2)	1,150(10)	1,164	1,153(9)	1,164	1,133(7)	1,164	1,156(6)	1,153
C(3)–O(3)	1,101(11)	1,169	1,148(8)	1,169	1,143(6)	1,167	1,148(7)	1,154
<b>Kąty pomiędzy wiązaniami [°]</b>								
C(2)–Re(1)–C(1)	86,4(3)	91,13	86,8(3)	86,84	91,0(3)	91,17	87,2(2)	85,77
C(3)–Re(1)–C(1)	88,2(3)	89,87	89,2(3)	90,23	85,9(3)	86,96	88,3(2)	89,22
C(3)–Re(1)–C(2)	87,1(4)	86,98	86,4(3)	90,60	89,3(3)	89,83	86,5(2)	88,96
C(1)–Re(1)–N(1)	174,9(3)	93,10	174,5(2)	169,31	175,4(2)	174,34	173,75(17)	175,51
C(2)–Re(1)–N(1)	96,8(2)	174,40	96,8(2)	96,32	92,8(2)	93,16	96,6(2)	96,88
C(3)–Re(1)–N(1)	95,9(3)	96,69	95,1(2)	93,52	96,7(2)	96,69	96,8(2)	94,44
C(1)–Re(1)–N(2)	101,8(3)	96,34	101,8(2)	102,22	102,4(2)	101,68	101,45(18)	102,73
C(2)–Re(1)–N(2)	171,2(3)	101,61	171,0(2)	169,31	168,7(2)	169,30	170,9(2)	170,10
C(3)–Re(1)–N(2)	96,1(3)	169,25	96,3(2)	95,27	98,2(2)	96,23	96,50(18)	96,19
N(1)–Re(1)–N(2)	74,77(19)	74,28	74,44(16)	74,24	74,48(16)	74,24	74,54(14)	74,34
C(1)–Re(1)–Cl(1)	92,8(3)	177,74	92,4(2)	91,66	89,85(19)	90,92	91,89(16)	91,99
C(2)–Re(1)–Cl(1)	93,3(3)	90,95	93,4(2)	91,05	91,27(17)	91,14	93,85(17)	92,76
C(3)–Re(1)–Cl(1)	179,0(2)	91,13	178,4(2)	177,55	179,0(2)	177,74	179,60(17)	177,96
N(1)–Re(1)–Cl(1)	83,10(16)	84,77	83,27(12)	84,73	86,30(11)	84,70	82,94(10)	84,28
N(2)–Re(1)–Cl(1)	83,36(15)	82,38	83,61(12)	82,61	81,17(11)	82,50	83,13(10)	81,94

	8		10A		10B		11	
	doświadczalne	teoretyczne	doświadczalne	teoretyczne	doświadczalne	teoretyczne	doświadczalne	teoretyczne
Długości wiązań [Å]								
Re(1)–C(1)	1,910(5)	1,921	1,905(5)	1,939	1,918(5)	1,939	1,941(8)	1,923
Re(1)–C(2)	1,894(4)	1,904	1,899(5)	1,921	1,881(5)	1,921	1,887(6)	1,906
Re(1)–C(3)	1,898(5)	1,904	1,919(5)	1,912	1,902(5)	1,912	1,882(9)	1,901
Re(1)–N(1)	2,164(4)	2,179	2,160(3)	2,202	2,164(3)	2,202	2,179(5)	2,179
Re(1)–N(2)	2,223(3)	2,234	2,216(3)	2,267	2,216(3)	2,267	2,223(5)	2,239
Re(1)–Cl(1)	2,4890(11)	2,501	2,4848(11)	2,549	2,4979(10)	2,549	2,4862(17)	2,499
C(1)–O(1)	1,149(6)	1,150	1,154(5)	1,164	1,150(5)	1,164	1,136(9)	1,149
C(2)–O(2)	1,156(4)	1,153	1,151(6)	1,167	1,167(5)	1,167	1,161(7)	1,152
C(3)–O(3)	1,148(5)	1,154	1,121(5)	1,170	1,144(5)	1,170	1,157(9)	1,155
Kąty pomiędzy wiązaniami [°]								
C(2)–Re(1)–C(1)	87,11(18)	85,74	87,02(17)	86,82	86,97(17)	86,82	87,4(3)	85,88
C(3)–Re(1)–C(1)	89,75(19)	89,22	90,82(19)	91,11	87,85(18)	91,11	88,8(3)	89,94
C(3)–Re(1)–C(2)	87,56(17)	88,93	90,18(18)	89,85	89,47(19)	89,85	86,9(3)	88,55
C(1)–Re(1)–N(1)	174,60(15)	175,55	174,37(15)	174,51	175,63(15)	174,51	174,6(2)	174,96
C(2)–Re(1)–N(1)	96,43(16)	96,93	95,86(15)	96,79	95,79(15)	96,79	96,1(2)	97,33
C(3)–Re(1)–N(1)	94,46(17)	94,38	94,00(15)	93,02	95,54(15)	93,02	95,6(3)	94,02
C(1)–Re(1)–N(2)	102,15(14)	102,70	101,97(14)	101,71	102,37(14)	101,71	101,7(2)	102,09
C(2)–Re(1)–N(2)	170,20(16)	170,12	168,64(14)	169,35	168,94(14)	169,35	170,3(3)	170,07
C(3)–Re(1)–N(2)	95,57(13)	96,22	96,55(14)	96,28	96,70(15)	96,28	96,4(2)	97,30
N(1)–Re(1)–N(2)	74,10(11)	74,33	74,61(11)	74,25	74,54(11)	74,25	74,58(17)	74,33
C(1)–Re(1)–Cl(1)	91,56(13)	92,05	89,59(14)	91,13	92,92(13)	91,13	91,5(2)	91,72
C(2)–Re(1)–Cl(1)	93,69(13)	92,84	91,12(14)	91,27	92,51(15)	91,27	93,5(2)	92,18
C(3)–Re(1)–Cl(1)	178,24(13)	177,90	178,65(12)	177,55	177,90(13)	177,55	179,5(2)	178,24
N(1)–Re(1)–Cl(1)	84,17(9)	84,28	85,53(8)	84,68	83,60(8)	84,68	84,09(13)	84,30
N(2)–Re(1)–Cl(1)	82,99(8)	81,87	82,11(8)	82,29	81,23(8)	82,29	83,14(13)	81,76

	12		13		18		19	
	doświadczalne	teoretyczne	doświadczalne	teoretyczne	doświadczalne	teoretyczne	doświadczalne	teoretyczne
Długości wiązań [Å]								
Re(1)–C(1)	1,929(8)	1,937	1,919(9)	1,937	1,925(8)	1,939	1,915(5)	1,922
Re(1)–C(2)	1,898(7)	1,919	1,894(8)	1,919	1,922(7)	1,921	1,895(7)	1,907
Re(1)–C(3)	1,969(8)	1,915	1,950(9)	1,915	1,884(8)	1,912	1,889(5)	1,900
Re(1)–N(1)	2,174(5)	2,202	2,164(6)	2,202	2,173(6)	2,203	2,170(3)	2,180
Re(1)–N(2)	2,231(5)	2,265	2,227(6)	2,265	2,200(5)	2,262	2,204(4)	2,234
Re(1)–Cl(1)	2,4650(18)	2,552	2,459(2)	2,552	2,4995(17)	2,552	2,4904(12)	2,501
C(1)–O(1)	1,156(8)	1,164	1,163(9)	1,164	1,159(9)	1,164	1,159(5)	1,150
C(2)–O(2)	1,156(8)	1,168	1,162(9)	1,168	1,130(8)	1,167	1,157(6)	1,152
C(3)–O(3)	1,065(8)	1,169	1,063(10)	1,169	1,167(9)	1,170	1,160(6)	1,156
Kąty pomiędzy wiązaniami [°]								
C(2)–Re(1)–C(1)	86,5(3)	86,78	86,5(3)	86,76	87,9(3)	86,83	86,3(2)	85,85
C(3)–Re(1)–C(1)	93,7(3)	90,52	93,4(4)	90,52	88,5(3)	91,05	87,4(2)	89,83
C(3)–Re(1)–C(2)	90,7(3)	90,18	91,0(3)	90,19	88,6(3)	89,86	90,3(2)	88,53
C(1)–Re(1)–N(1)	175,3(2)	174,86	175,1(3)	174,86	175,2(3)	174,57	176,24(18)	175,10
C(2)–Re(1)–N(1)	95,1(2)	96,40	95,3(3)	96,42	96,1(3)	96,76	96,49(19)	97,41
C(3)–Re(1)–N(1)	90,7(3)	93,50	91,1(3)	93,49	94,1(3)	93,02	95,07(17)	93,91
C(1)–Re(1)–N(2)	103,2(2)	102,23	102,9(3)	102,22	101,7(2)	101,73	102,70(17)	102,11
C(2)–Re(1)–N(2)	169,5(2)	169,34	169,7(3)	169,35	168,4(2)	169,36	168,85(17)	170,14
C(3)–Re(1)–N(2)	92,7(2)	95,39	92,5(3)	95,38	98,1(3)	96,22	96,58(19)	97,23
N(1)–Re(1)–N(2)	74,97(19)	74,24	75,0(2)	74,24	74,03(19)	74,27	74,25(13)	74,29
C(1)–Re(1)–Cl(1)	91,0(2)	91,23	91,0(2)	91,26	93,6(2)	91,16	93,57(14)	91,93
C(2)–Re(1)–Cl(1)	90,5(2)	91,82	90,7(3)	91,82	91,8(2)	91,14	91,36(18)	92,05
C(3)–Re(1)–Cl(1)	175,2(2)	177,41	175,4(3)	177,38	177,8(2)	177,63	178,09(16)	178,18
N(1)–Re(1)–Cl(1)	84,62(14)	84,64	84,45(16)	84,62	83,71(14)	84,72	83,86(10)	84,31
N(2)–Re(1)–Cl(1)	85,39(13)	82,38	85,13(15)	82,37	81,12(13)	82,47	81,61(9)	81,96

	23		24		25		28	
	doświadczalne	teoretyczne	doświadczalne	teoretyczne	doświadczalne	teoretyczne	doświadczalne	teoretyczne
Długości wiązań [Å]								
Re(1)–C(1)	1,900(7)	1,920	1,922(4)	1,920	1,916(8)	1,921	1,913(8)	1,922
Re(1)–C(2)	1,927(9)	1,902	1,902(4)	1,902	1,907(6)	1,902	1,912(10)	1,904
Re(1)–C(3)	1,909(9)	1,903	1,891(4)	1,904	1,908(7)	1,904	1,911(9)	1,904
Re(1)–N(1)	2,166(5)	2,170	2,149(3)	2,169	2,161(5)	2,169	2,157(5)	2,169
Re(1)–N(2)	2,234(6)	2,259	2,241(2)	2,260	2,239(4)	2,262	2,244(6)	2,264
Re(1)–Cl(1)	2,485(2)	2,500	2,483(6)	2,500	2,481(15)	2,499	2,480(2)	2,496
C(1)–O(1)	1,152(8)	1,150	1,146(4)	1,150	1,162(8)	1,149	1,152(8)	1,149
C(2)–O(2)	1,105(10)	1,153	1,145(4)	1,153	1,145(7)	1,152	1,153(10)	1,151
C(3)–O(3)	1,127(9)	1,154	1,158(4)	1,154	1,134(7)	1,154	1,138(10)	1,154
Kąty pomiędzy wiązaniami [°]								
C(2)–Re(1)–C(1)	88,1(3)	86,78	90,15(15)	86,79	89,0(2)	86,81	88,7(4)	86,59
C(3)–Re(1)–C(1)	88,9(3)	89,53	88,68(15)	89,57	89,0(2)	89,59	90,3(3)	90,38
C(3)–Re(1)–C(2)	88,9(3)	88,69	88,39(14)	88,71	87,7(2)	88,70	88,3(4)	88,27
C(1)–Re(1)–N(1)	175,6(3)	174,34	176,05(12)	174,28	173,49(19)	174,08	171,6(3)	174,38
C(2)–Re(1)–N(1)	95,1(3)	96,42	93,08(12)	96,44	95,2(2)	96,44	94,1(3)	96,64
C(3)–Re(1)–N(1)	94,3(3)	95,19	93,69(13)	95,21	96,1(2)	95,41	97,6(3)	94,30
C(1)–Re(1)–N(2)	101,7(3)	102,21	101,72(12)	102,22	101,51(18)	102,15	102,2(3)	102,09
C(2)–Re(1)–N(2)	169,2(3)	170,09	166,02(12)	170,09	169,0(2)	170,08	169,0(3)	169,96
C(3)–Re(1)–N(2)	95,7(3)	95,46	99,14(12)	95,41	95,66(19)	95,54	92,6(3)	96,62
N(1)–Re(1)–N(2)	74,9(2)	74,28	74,79(9)	74,24	74,08(15)	74,27	74,9(2)	74,31
C(1)–Re(1)–Cl(1)	90,5(2)	91,18	93,35(11)	91,12	90,41(17)	90,99	89,0(2)	91,07
C(2)–Re(1)–Cl(1)	94,7(3)	93,44	92,85(11)	93,51	94,40(19)	93,54	95,7(3)	93,03
C(3)–Re(1)–Cl(1)	176,3(2)	177,78	177,62(10)	177,71	177,81(17)	177,71	175,9(3)	178,11
N(1)–Re(1)–Cl(1)	86,15(15)	83,99	84,22(8)	83,98	84,30(12)	83,89	82,92(17)	84,18
N(2)–Re(1)–Cl(1)	80,85(14)	82,34	79,24(6)	82,31	82,39(11)	82,17	83,57(15)	81,89

	29		31		32		33	
	doświadczalne	teoretyczne	doświadczalne	teoretyczne	doświadczalne	teoretyczne	doświadczalne	teoretyczne
Długości wiązań [Å]								
Re(1)–C(1)	1,922(5)	1,922	1,920(5)	1,922	1,925(7)	1,921	1,916(6)	1,921
Re(1)–C(2)	1,893(4)	1,904	1,898(4)	1,904	1,915(7)	1,904	1,890(6)	1,904
Re(1)–C(3)	1,899(4)	1,903	1,900(3)	1,903	1,903(7)	1,903	1,903(6)	1,902
Re(1)–N(1)	2,145(3)	2,169	2,151(4)	2,169	2,149(4)	2,170	2,151(4)	2,170
Re(1)–N(2)	2,239(2)	2,262	2,247(2)	2,262	2,231(5)	2,260	2,236(4)	2,258
Re(1)–Cl(1)	2,4922(9)	2,496	2,4966(9)	2,496	2,4854(14)	2,498	2,4871(12)	2,498
C(1)–O(1)	1,150(6)	1,149	1,142(7)	1,149	1,140(7)	1,150	1,154(6)	1,150
C(2)–O(2)	1,153(5)	1,151	1,154(5)	1,151	1,137(7)	1,152	1,155(7)	1,152
C(3)–O(3)	1,155(5)	1,154	1,149(4)	1,154	1,150(7)	1,155	1,152(6)	1,155
Kąty pomiędzy wiązaniami [°]								
C(2)–Re(1)–C(1)	88,5(2)	86,59	88,1(2)	86,62	88,4(3)	86,62	87,1(2)	86,60
C(3)–Re(1)–C(1)	90,7(2)	90,41	90,4(2)	90,45	89,3(3)	90,36	90,9(2)	90,29
C(3)–Re(1)–C(2)	89,1(2)	88,28	86,3(2)	88,24	87,6(3)	88,27	88,9(2)	88,28
C(1)–Re(1)–N(1)	175,1(1)	174,34	173,0(2)	174,30	173,9(2)	174,38	171,64(17)	174,48
C(2)–Re(1)–N(1)	94,4(1)	96,65	96,4(2)	96,69	94,2(2)	96,765	97,9(2)	96,65
C(3)–Re(1)–N(1)	93,3(1)	94,32	95,1(1)	94,27	96,3(2)	94,21	95,85(18)	94,26
C(1)–Re(1)–N(2)	102,5(1)	102,10	100,6(1)	102,02	102,7(2)	101,96	100,40(18)	102,11
C(2)–Re(1)–N(2)	167,5(1)	170,01	169,8(1)	170,01	168,1(2)	170,02	171,18(18)	169,99
C(3)–Re(1)–N(2)	96,6(1)	96,48	98,8(1)	96,61	96,6(2)	96,69	95,68(19)	96,52
N(1)–Re(1)–N(2)	74,2(1)	74,29	74,4(1)	74,30	74,34(16)	74,29	74,11(14)	74,29
C(1)–Re(1)–Cl(1)	91,2(1)	91,01	89,0(1)	91,02	89,92(19)	91,16	89,67(15)	91,18
C(2)–Re(1)–Cl(1)	92,4(1)	92,98	95,0(1)	92,96	93,84(19)	92,82	93,71(16)	92,92
C(3)–Re(1)–Cl(1)	177,7(1)	178,15	178,6(1)	178,15	178,35(19)	178,18	177,38(17)	178,15
N(1)–Re(1)–Cl(1)	84,73(8)	84,20	85,30(9)	84,20	84,39(12)	84,20	83,34(10)	84,22
N(2)–Re(1)–Cl(1)	81,64(6)	82,06	80,05(7)	81,99	82,19(11)	82,02	81,71(9)	82,08

	35		36		37		42	
	doświadczalne	teoretyczne	doświadczalne	teoretyczne	doświadczalne	teoretyczne	doświadczalne	teoretyczne
Długości wiązań [Å]								
Re(1)–C(1)	1,930(9)	1,937	1,913(5)	1,937	1,935(6)	1,925	1,917(5)	1,924
Re(1)–C(2)	1,891(8)	1,919	1,896(5)	1,919	1,896(6)	1,909	1,897(5)	1,909
Re(1)–C(3)	1,905(8)	1,915	1,913(5)	1,915	1,889(6)	1,909	1,896(5)	1,904
Re(1)–N(1)	2,160(6)	2,191	2,155(3)	2,190	2,160(4)	2,171	2,159(4)	2,173
Re(1)–N(2)	2,228(5)	2,289	2,220(3)	2,291	2,198(4)	2,241	2,213(3)	2,236
Re(1)–Cl(1)	2,4877(18)	2,546	2,4678(12)	2,545	2,4988(13)	2,491	2,4819(13)	2,494
C(1)–O(1)	1,142(9)	1,164	1,148(5)	1,163	1,137(7)	1,148	1,159(6)	1,149
C(2)–O(2)	1,160(9)	1,166	1,156(7)	1,166	1,148(7)	1,150	1,152(6)	1,151
C(3)–O(3)	1,145(9)	1,169	1,127(5)	1,169	1,158(7)	1,154	1,153(6)	1,154
Kąty pomiędzy wiązaniami [°]								
C(2)–Re(1)–C(1)	87,7(3)	87,56	87,4(2)	87,60	88,3(2)	86,05	85,9(2)	86,01
C(3)–Re(1)–C(1)	91,8(3)	91,43	92,91(18)	91,50	89,5(2)	90,18	87,5(2)	90,07
C(3)–Re(1)–C(2)	87,3(3)	89,66	91,0(2)	89,68	87,6(2)	88,48	89,9(2)	88,48
C(1)–Re(1)–N(1)	171,6(3)	173,97	171,76(17)	173,81	173,55(19)	174,93	177,35(16)	175,07
C(2)–Re(1)–N(1)	97,2(3)	95,92	98,55(18)	96,01	96,62(19)	97,15	96,42(18)	97,22
C(3)–Re(1)–N(1)	95,3(3)	93,50	92,70(14)	93,54	94,88(18)	93,83	93,81(17)	93,73
C(1)–Re(1)–N(2)	100,3(3)	101,95	98,79(16)	101,80	100,27(19)	102,06	103,36(16)	102,10
C(2)–Re(1)–N(2)	170,4(3)	169,06	171,35(17)	169,10	169,56(18)	170,03	168,78(18)	170,09
C(3)–Re(1)–N(2)	97,5(3)	95,43	94,74(15)	95,53	98,4(2)	97,15	96,75(17)	97,11
N(1)–Re(1)–N(2)	74,2(2)	74,14	74,72(13)	74,16	74,42(14)	74,37	74,22(12)	74,32
C(1)–Re(1)–Cl(1)	88,5(2)	90,51	92,68(15)	90,36	92,58(19)	91,69	94,29(15)	91,90
C(2)–Re(1)–Cl(1)	93,2(2)	92,05	89,57(16)	91,94	91,63(17)	92,30	91,27(19)	92,17
C(3)–Re(1)–Cl(1)	179,4(2)	177,47	174,41(12)	177,58	177,75(15)	178,03	177,89(14)	177,96
N(1)–Re(1)–Cl(1)	84,38(15)	84,46	81,71(9)	84,51	83,12(11)	84,27	84,33(10)	84,28
N(2)–Re(1)–Cl(1)	81,97(14)	82,57	84,13(8)	82,58	82,09(11)	81,77	81,79(10)	81,98

**Tabela A2.** Zebrane dane elektrochemiczne (początek narastania piku utlenienia –  $E_{\text{ox, onset}}$ , początek narastania piku redukcji –  $E_{\text{red, onset}}$ , potencjał jonizacji – IP, powinowactwo elektronowe – EA oraz przerwa energetyczna –  $E_g$ ) dla związków koordynacyjnych  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4'\text{-R-}\kappa^2\text{-terpy})]$ ,  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4\text{-R-}\kappa^2\text{-dtpy})]$  i  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4\text{-R-}\kappa^2\text{-dppy})]$  w roztworze MeCN.

Związek	$E_{\text{ox, onset}}$ [V]	$E_{\text{red, onset}}$ [V]	IP [eV]	EA [eV]	$E_g$ [eV]
1	0,64	-1,20	-5,74	-3,90	1,84
2	0,69	-1,15	-5,79	-3,95	1,84
3	0,60	-1,21	-5,70	-3,89	1,81
4	0,58	-1,24	-5,68	-3,86	1,82
5	0,80	-1,20	-5,90	-3,90	2,00
6	0,62	-1,18	-5,72	-3,92	1,80
7	0,95	-1,18	-6,05	-3,92	2,13
8	0,83	-1,40	-5,93	-3,70	2,23
9	0,78	-1,41	-5,88	-3,69	2,19
10	0,60	-1,63	-5,70	-3,47	2,23
11	0,68	-1,61	-5,78	-3,49	2,29
12	0,59	-1,63	-5,69	-3,47	2,22
13	0,66	-1,50	-5,76	-3,60	2,16
14	0,60	-1,65	-5,70	-3,45	2,25
15	0,77	-1,51	-5,87	-3,59	2,28
16	0,79	-1,51	-5,89	-3,59	2,30
17	0,78	-1,52	-5,88	-3,58	2,30
18	0,48	-1,68	-5,58	-3,42	2,16
19	0,46	-1,67	-5,56	-3,43	2,13
20	0,42	-1,61	-5,52	-3,49	2,03
21	0,57	-1,65	-5,67	-3,45	2,22
22	0,57	-1,66	-5,67	-3,44	2,23
23	0,77	-1,38	-5,87	-3,72	2,15
24	0,81	-1,47	-5,91	-3,63	2,28
25	0,88	-1,47	-5,98	-3,63	2,35
26	0,83	-1,41	-5,93	-3,69	2,24
27	0,84	-1,28	-5,94	-3,82	2,12
28	0,79	-1,47	-5,89	-3,63	2,26
29	0,84	-1,47	-5,94	-3,63	2,31
30	0,92	-1,40	-6,02	-3,70	2,32
31	0,84	-1,39	-5,94	-3,71	2,23
32	0,51	-1,52	-5,61	-3,58	2,03
33	0,44	-1,59	-5,54	-3,51	2,03
34	0,46	-1,50	-5,56	-3,60	1,96
35	0,59	-1,50	-5,69	-3,60	2,09
36	0,59	-1,48	-5,69	-3,62	2,07
37	0,57	-1,25	-5,67	-3,85	1,82
38	1,01	-1,14	-6,11	-3,96	2,15
39	0,91	-1,23	-6,01	-3,87	2,14
40	0,93	-1,24	-6,03	-3,86	2,17
41	0,48	-1,36	-5,58	-3,74	1,84
42	0,46	-1,38	-5,56	-3,72	1,84
43	0,44	-1,32	-5,54	-3,78	1,76

<b>44</b>	0,57	-1,30	-5,67	-3,80	1,87
<b>45</b>	0,58	-1,35	-5,68	-3,75	1,93



**Tabela A3.** Zebrane dane UV-Vis dla związków koordynacyjnych [Re(CO)<sub>3</sub>Cl( $\kappa^2$ -terpy)], [Re(CO)<sub>3</sub>Cl( $\kappa^2$ -dtpy)] i [Re(CO)<sub>3</sub>Cl( $\kappa^2$ -dppy)].

Związek	Medium	$\lambda$ /nm ( $10^{-4} \epsilon / \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )
<b>1</b>	CHCl <sub>3</sub> MeCN	408,2 (3,46), 367,2 (4,26), 314,1 (7,15), 260,8 (7,77) 383,8 (2,22), 351,9 (2,11), 301,3 (3,14), 253,3 (2,86), 221,9 (3,78)
<b>2</b>	CHCl <sub>3</sub> MeCN	402,7 (2,47), 334,3 (9,60), 302,4 (8,85), 260,9 (7,62) 383,7 (0,78), 315,1 (4,53), 279,3 (5,76), 244,4 (6,09)
<b>3</b>	CHCl <sub>3</sub> MeCN	407,4 (2,38), 333,1 (9,13), 292,2 (9,71), 260,0 (8,57) 381,0 (0,44), 321,2 (1,32), 258,3 (1,27), 193,7 (1,49)
<b>4</b>	CHCl <sub>3</sub> MeCN	427,9 (7,49), 326,6 (5,76), 260,2 (6,97) 406,3 (1,98), 313,7 (1,49), 257,4 (1,63), 219,7 (2,37)
<b>5</b>	CHCl <sub>3</sub> MeCN	416,1 (2,58), 347,2 (6,38), 322,9 (6,94), 272,6 (6,43), 261,1 (6,58) 383,2 (2,20), 340,2 (2,68), 304,2 (3,26), 253,1 (2,74), 221,8 (3,87), 198,0 (8,00)
<b>6</b>	CHCl <sub>3</sub> MeCN	408,2 (2,58), 358,1 (4,62), 315,9 (6,11), 257,2 (1,20) 386,9 (0,90), 341,0 (1,20), 305,2 (1,52), 255,3 (1,25), 221,5 (1,88)
<b>7</b>	CHCl <sub>3</sub> MeCN	403,6 (0,21), 318,2 (0,87) sh, 287,2 (1,22), 262,6 (1,28) 381,8 (0,31), 325,4 (0,91) sh, 282,2 (1,66), 254,8 (1,77)
<b>8</b>	CHCl <sub>3</sub> MeCN cienka warstwa	405,2 (0,35), 307,2 (1,60), 276,1 (2,20), 261,4 (2,50) 382,2 (0,50), 309,8 (1,89), 272,7 (2,83), 256,4 (3,23) 400
<b>9</b>	CHCl <sub>3</sub> MeCN cienka warstwa	406,2 (0,40), 312,0 (1,62), 258,8 (3,27) 388,4 (0,44), 312,3 (1,52), 255,7 (3,65) 395
<b>10</b>	CHCl <sub>3</sub> MeCN cienka warstwa blenda	389,8 (0,61), 317,1 (3,04), 285,2 (2,49) 383,9 (0,87), 315,0 (3,79), 278,6 (2,84), 191,49 (12,69) 393, 320 sh 344, 330
<b>11</b>	CHCl <sub>3</sub> MeCN cienka warstwa	396,9 (0,28), 297,4 (1,60), 263,8 (1,82) 374,4 (0,46), 324,1 (1,34), 293,1 (2,54), 260,3 (2,84), 218,0 (2,94) 388
<b>12</b>	CHCl <sub>3</sub> MeCN blenda	398,6 (0,40), 303,0 (2,51), 267,6 (2,34) 385,4 (0,33), 284,9 (1,96), 264,0 (1,82), 196,6 (17,82) 345, 330
<b>13</b>	CHCl <sub>3</sub> MeCN blenda	401,2 (0,48), 304,2 (3,02), 267,9 (2,71) 385,4 (0,54), 294,5 (3,25), 264,7 (3,08), 194,5 (7,18) 344, 330
<b>14</b>	CHCl <sub>3</sub> MeCN blenda	399,2 (0,65), 299,9 (3,53), 261,4 (4,33) 383,2 (0,95), 300,5 (4,65), 260,1 (6,09), 197,4 (12,58) 345, 330
<b>15</b>	CHCl <sub>3</sub> MeCN	388,4 (0,83), 311,0 (3,35), 283,5 (2,87) 364,9 (1,30), 317,5 (3,44), 303,6 (3,39), 278,4 (3,01), 222,7sh (4,05)
<b>16</b>	CHCl <sub>3</sub> MeCN cienka warstwa blenda	383,9 (0,90), 306,1 (2,34), 240,9 (3,93) 374,0 (4,23), 306,0 (9,07), 230,7 (18,40), 206,35 (23,51) 398, 315 sh 389, 345, 330
<b>17</b>	CHCl <sub>3</sub>  MeCN	392,4sh (1,16), 362,3sh (1,57), 342,7sh (1,68), 307,0sh (2,50), 293,1sh (2,64), 255,1sh (3,69) 372,5 (1,68), 339,7sh (2,00), 325,0sh (2,17), 304,4sh (2,44), 278,0 (3,23), 250,2 (4,06), 228,8sh (4,95), 221,9 (5,42)
<b>18</b>	CHCl <sub>3</sub> MeCN	429,8 (1,44), 380,2 (0,82) sh, 312,6 (1,47), 247,2 (1,71) 419,2 (1,65), 354,1 (0,93), 308,7 (1,42), 246,2 (1,77), 192,2 (17,82)
<b>19</b>	CHCl <sub>3</sub> MeCN cienka warstwa	420,9 (2,42), 306,9 (2,83), 246,9 (3,38) 414,1 (2,51), 308,2 (2,40), 247,7 (3,05), 191,1 (8,68) 401, 312

<b>20</b>	CHCl <sub>3</sub> MeCN	418,3 (1,87), 307,0 (2,94), 249,0 (3,23) 404,0 (1,21), 363,6 (1,07), 305,0 (2,16), 246,2 (2,48)
<b>21</b>	CHCl <sub>3</sub> MeCN	403,0 (1,57), 307,2 (2,08), 247,0 (2,37) 398,0 (2,19), 306,7 (2,35), 248,1 (2,99)
<b>22</b>	CHCl <sub>3</sub> MeCN	437,5 (1,57), 363,2 (0,70), 298,5 (2,04), 260,1 (2,19) 420,4 (1,94), 357,2 (0,82), 316,9sh (1,74), 292,5 (2,10), 253,7 (2,60)
<b>23</b>	CHCl <sub>3</sub> MeCN cienka warstwa	418,4 sh (1,35), 380,6 (2,09), 332,3 (1,99), 262,2 (1,90) 398,8 (2,23), 366,9 (2,74), 331,4 (2,39), 260,3 (1,92) 332
<b>24</b>	CHCl <sub>3</sub> MeCN cienka warstwa	431,3 (2,45), 335,9 (1,95), 296,0 (1,95) 419,5 (3,03), 329,9 (2,20), 264,0 (2,01) 340, 454
<b>25</b>	CHCl <sub>3</sub> MeCN	435,2 (0,39), 348,0 (1,29), 306,9 (2,08), 280,9 (1,84) 394,3 (0,30), 331,4 (0,90), 290,7 (1,50), 266,2 (1,30)
<b>26</b>	CHCl <sub>3</sub> MeCN cienka warstwa	428,6 (0,24), 333,1 (1,42), 278,7 (2,46) 387,1 (0,48), 326,2 (2,42), 302,5 (3,66), 220,4 (3,11) 348
<b>27</b>	CHCl <sub>3</sub> MeCN cienka warstwa	432,3 (0,10), 341,2 (0,52), 292,3 (0,89) 408,4 (0,16), 335,8 (0,38), 291,4 (0,48), 266,2 (0,55) 350
<b>28</b>	CHCl <sub>3</sub> MeCN	417,4 (0,44), 325,2 (1,69), 296,4 (2,24), 278,9 (2,28) 388,6 (0,53), 328,8 (1,70), 294,6 (2,57), 278,0 (2,48)
<b>29</b>	CHCl <sub>3</sub> MeCN	404,9 (0,58), 331,6 (2,44), 311,5sh (2,05), 254,7 (1,57) 382,2 (0,96), 328,1 (3,05), 310,8sh (2,66)
<b>30</b>	CHCl <sub>3</sub> MeCN	401,4 (1,15), 325,35 (2,66), 257,8 (2,57) 389,8 (1,18), 322,0 (2,62), 255,5sh (2,16), 234,4 (4,71), 207,7 (7,44), 197,5sh (6,79)
<b>31</b>	CHCl <sub>3</sub> MeCN	412,8sh (1,25), 374,4 (1,82), 328,5 (2,80), 287,0 (2,48), 263,0 (3,28) 384,4 (2,19), 331,6 (3,61), 284,8 (3,39), 257,1 (4,16), 229,3sh (6,76), 224,9 (7,02), 192,6sh (6,55)
<b>32</b>	CHCl <sub>3</sub> MeCN	443,2 (2,34), 393,8 (1,60), 325,6 (2,06), 261,0 (2,48) 435,8 (3,18), 384,0 (1,96), 323,4 (2,62), 258,2 (3,01), 196,5 (7,29)
<b>33</b>	CHCl <sub>3</sub> MeCN cienka warstwa	456,8 (3,21), 389,2 (1,87), 332,9 (2,16), 321,4 (2,38), 262,1 (2,93) 446,1 (2,62), 380,2 (1,34), 330,7 (1,78), 318,1 (1,85), 259,6 (2,26), 195,0 (6,13) 352, 337
<b>34</b>	CHCl <sub>3</sub> MeCN	442,3 (2,38), 386,8 (1,72), 327,4 (2,29), 261,4 (2,75) 431,8 (2,6), 390,0 (1,9), 325,8 (2,31), 259,2 (2,66)
<b>35</b>	CHCl <sub>3</sub> MeCN	423,5 (1,46), 389,8 (1,35), 329,6 (1,74), 260,1 (1,94) 415,4 (2,41), 326,8 (2,56), 257,7 (2,73)
<b>36</b>	CHCl <sub>3</sub> MeCN	457,1 (2,19), 379,4 (1,09), 328,7 (1,67), 295,0 (2,38), 269,7 (2,27) 436,3 (3,13), 370,12 (1,51), 325,3 (2,38), 289,5 (2,98), 266,1 (2,98)
<b>37</b>	CHCl <sub>3</sub> MeCN	431,4 (0,42), 314,8 (2,46), 274,2 (2,44), 247,7 (2,17) 405,0 (0,42), 334,2 (1,35), 303,7 (2,24), 277,2 (2,41), 242,4 (2,05)
<b>38</b>	CHCl <sub>3</sub> MeCN	424,2 (0,43), 344,7sh (1,36), 314,5 (1,92), 246,8 (1,71) 392,3 (0,77), 319,3 (2,72), 285,7sh (2,04), 239,8 (2,40), 210,5 (3,45)
<b>39</b>	CHCl <sub>3</sub> MeCN	420,7 (0,67), 332,4sh (1,52), 318,0 (2,08), 260,8 (1,88) 399,3 (1,02), 332,0sh (2,11), 315,4 (2,82), 234,1 (5,22), 209,2 (6,47)
<b>40</b>	CHCl <sub>3</sub> MeCN	419,9sh (0,92), 381,1 (1,21), 318,4 (2,78), 265,1 (3,41), 247,2 (3,71) 406,4sh (1,28), 375,1 (1,54), 316,4 (3,36), 260,2 (4,47), 247,7 (4,91), 223,8 (6,14), 194,5 (4,94)
<b>41</b>	CHCl <sub>3</sub> MeCN	458,0 (1,20), 372,9 (0,98), 319,4 (1,64), 248,4 (1,67) 443,8 (1,91), 374,6 (1,38), 319,9 (2,38), 246,2 (2,48)
<b>42</b>	CHCl <sub>3</sub> MeCN	470,1 (1,13), 374,3 (1,23), 315,3 (1,76), 247,7 (1,89) 454,2 (0,45), 369,8 (0,41), 318,7 (0,57), 248,5 (0,62), 192,6 (1,41)

<b>43</b>	CHCl <sub>3</sub> MeCN	431,8 (0,25), 318,7 (0,82), 246,8 (0,78) 395,5 (0,81), 315,4 (2,82), 241,8 (2,69)
<b>44</b>	CHCl <sub>3</sub> MeCN	431,1 (0,81), 319,2 (2,10), 246,8 (2,00) 400,5 (0,86), 316,9 (2,57), 240,8 (2,46), 217,9sh (2,95)
<b>45</b>	CHCl <sub>3</sub> MeCN	470,2 (1,64), 378,1 (1,16), 300,7 (2,25), 266,2 (2,22) 442,3 (2,26), 368,6 (1,36), 320,9 (2,55), 295,0 (2,72), 270,6 (2,82), 239,3 (2,86), 206,9sh (6,61)

**Tabela A4.** Długości fali wzbudzenia oraz emisji, a także przesunięcia Stokes’a, czasy życia i wydajności kwantowe dla badanych karbonylowych związków koordynacyjnych renu(I) z ligandami triiminowymi.

Związek		Wzbudzenie [nm]	Emisja [nm]	Przesunięcie Stokes’a [cm <sup>-1</sup> ]	Czas życia [ns]	$\chi^2$	$\phi \phi$ [%]
1	MeCN	390	646	10 161	5,11	1,214	0,37
	CHCl <sub>3</sub>	395	656	10 073	5,70	1,148	0,66
	Ciało stałe	442	543, 567	4 208	5 947,2 (75,04%), 29 542,1 (24,96%)	1,195	1,46
	EtOH:MeOH (77K)	397	539, 576	6 636	120 887,3 (70,42%), 30 889,0 (29,58%)	1,021	
	Cienka warstwa	350	414, 440, 570	-	-	-	-
		400	447, 465, 576	-	-	-	-
	blenda PVK (5%)	350	413, 437, 560	-	-	-	-
		400	442, 446, 550	-	-	-	-
2	blenda PVK (10%)	350	414, 437, 564	-	-	-	-
		400	439, 464, 550	-	-	-	-
	blenda PVK (15%)	350	415, 437, 566	-	-	-	-
		400	440, 463, 550	-	-	-	-
3	MeCN	380	663	11 233	2,81 (53,56%), 5,55 (46,44%)	0,982	0,20
	CHCl <sub>3</sub>	395	675	10 502	5,27 (91,57%), 24,75 (8,43%)	1,061	0,20
	Ciało stałe	435	610	6 595	665,76 (86,26%), 200,00 (13,74%)	1,197	7,15
	EtOH:MeOH (77K)	369	528, 568	8 161	84 955,4 (76,54%), 19 247,1 (23,46%)	0,957	
4	MeCN	380	664	11 256	3,39 (73,34%), 11,57 (26,66%)	1,033	0,22
	CHCl <sub>3</sub>	395	675	10 502	4,58 (83,98%), 27,23 (16,02%)	1,059	0,22
	Ciało stałe	458	604	5 278	430,59	0,986	3,50
	EtOH:MeOH (77K)	369	525, 565	8 053	87 309,9 (72,29%), 21 783,7 (27,71%)	1,016	
4	MeCN	371	516	7 574	3,14	0,995	0,09
	CHCl <sub>3</sub>	390	484	4 980	2,40	0,967	0,15
	Ciało stałe	500	689, 758	5 486	30 096 (71,97%), 9 806,5 (28,03%)	0,914	1,19

	EtOH:MeOH (77K)	447	661, 729	7 243	177 963,9	1,187	
	Cienka warstwa	350	414, 437	-	-	-	-
		400	443, 465	-	-	-	-
		430	505	-	-	-	-
	blenda PVK (15%)	350	413, 437, 664	-	-	-	-
		400	443, 465, 664	-	-	-	-
		430	505, 664	-	-	-	-
<b>5</b>	MeCN	400	643	9 448	6,26 (90,66%), 1,00 (9,34%)	1,027	0,52
	CHCl <sub>3</sub>	400	684	10 380	3,38 (73,23%), 6,49 (26,77%)	1,049	0,73
	Ciało stałe	465	633	5 708	1 112,7 (79,42%), 20 743,4 (20,58%)	1,086	7,99
	EtOH:MeOH (77K)	388	540, 583	7 255	158 480,7 (77,49%), 40 661,0 (22,51%)	1,189	
<b>6</b>	MeCN	386	639	10 257	9,29 (85,99%), 2,67 (14,01%)	1,117	0,32
	CHCl <sub>3</sub>	390	666	10 626	8,87 (88,55%), 40,64 (11,45%)	1,113	0,58
	Ciało stałe	461	635	5 944	1 997,3 (51,14%), 32 694,7 (48,86%)	1,057	19,47
	EtOH:MeOH (77K)	386	540, 583	7 388	162 911,4 (70,55%), 52 397,0 (29,45%)	0,911	
	Cienka warstwa	350	415, 438, 556	-	-	-	-
		400	440, 465, 587	-	-	-	-
<b>7</b>	blenda PVK (15%)	350	416, 440, 572	-	-	-	-
		400	463, 558	-	-	-	-
	MeCN	385	678	11 225	2,10	1,151	0,35
	CHCl <sub>3</sub>	401	682	10 275	1,50 (60,69%), 2,76 (39,31%)	1,199	0,22
	Ciało stałe	480	612	4 493	59,95	1,084	2,74
	EtOH:MeOH (77K)	370	555	9 009	4 855,5	1,030	
<b>8</b>	Cienka warstwa	310	371	-	-	-	-
		400	435, 570	-	-	-	-
	MeCN	380	673	11 457	1,87 (68,93%), 15,16 (31,07%)	1,019	0,31
	CHCl <sub>3</sub>	402	677	10 105	2,22 (68,28%), 26,96 (31,72%)	1,034	0,21
	Ciało stałe	493	636	4 561	61,15	1,017	1,76

	EtOH:MeOH (77K)	367	553	9 165	3 132(64,24%), 9 835 (35,76%)	1,041		
	Cienka warstwa	310 400	375, 411, 583 435, 583	- -	- -	- -	- -	
9	MeCN	380	693	11 886	1,85	1,194	0,31	
	CHCl <sub>3</sub>	404	692	10 302	2,39 (52,32%), 0,98 (47,68%)	1,161	0,13	
	Ciało stałe	461	603	5 108	52,12	1,032	2,91	
	EtOH:MeOH (77K)	365	567	9 761	4 097 (71,03%), 1 085 (28,97%)	1,048		
	Cienka warstwa	310 400	370 -	- -	- -	- -	- -	
10	MeCN	366	442	4 698	4,46 (52,20%), 1,57 (47,80%)	1,208	0,47	
			671	12 194	2,94 (60,41%), 1,75 (39,59%)	1,124		
	CHCl <sub>3</sub>	392	664	10 450	3,67 (93,89%), 32,77 (6,11%)	1,137	0,52	
	Ciało stałe	462	592	4 753	494,42	1,049	12,46	
	EtOH:MeOH (77K)	363	516, 550	8 168	88 506,6 (66,94%), 12 857,7 (33,06%)	1,039		
	Cienka warstwa	330 390	395, 587 440, 584	- -	- -	- -	- -	
		blenda PVK (15%)	330 390	380, 580 440	- -	- -	- -	
11	MeCN	380	666	11 301	2,18 (71,42%), 16,01 (28,58%)	0,971	0,21	
	CHCl <sub>3</sub>	400	667	10 007	3,27 (71,01%), 28,45 (28,99%)	1,052	0,43	
	Ciało stałe	442	592	5 733	30,04 (65,78%), 94,89 (34,22%)	1,184	1,28	
	EtOH:MeOH (77K)	384	543	7 625	2 282 (22,41%), 5 878 (77,59%)	1,013		
	Cienka warstwa	310 370 390	370, 572 416, 438 438, 572	- 1 735 2 942	- - -	- - -	- - -	- 1,81 1,21
		blenda PVK:PBD (2%)	310 340	398, 558 393	- -	- -	- -	6,09 -
			12	MeCN	376	664	11 536	2,12 (86,66%), 5,61 (13,34%)
CHCl <sub>3</sub>	397	669		10 241	3,03 (91,19%), 17,99 (8,81%)	1,063	0,13	
Ciało stałe	475	591		4 132	493,10	1,060	21,00	

	EtOH:MeOH (77K)	365	542	8 947	5 520 (66,83%), 1 903 (33,17%)	1,047	
	blenda PVK (15%)	330 390	375, 577 414, 538	- -	- -	- -	- -
<b>13</b>	MeCN	376	664	11 536	2,21 (87,33%), 12,91 (12,67%)	1,158	0,15
	CHCl <sub>3</sub>	396	665	10 215	2,94 (63,71%), 71,60 (36,29%)	1,134	0,44
	Ciało stałe	479	592	3 985	425,34	1,077	16,93
	EtOH:MeOH (77K)	365	551	9 248	5 110 (75,16%), 1 805 (24,84%)	1,035	
	blenda PVK (15%)	330 390	375, 579 411, 436, 568	- -	- -	- -	- -
<b>14</b>	MeCN	380	516	6 936	3,22	1,109	0,27
			666	11 301	2,36	0,983	
	CHCl <sub>3</sub>	397	676	10 396	2,72	1,092	0,40
	Ciało stałe	489	640	4 825	13,43 (82,87%), 57,35 (17,13%)	1,066	0,96
	EtOH:MeOH (77K)	370	549	8 812	3 906,3	1,006	
	blenda PVK (15%)	330 390	377, 576 438, 465	- -	- -	- -	- -
<b>15</b>	MeCN	370	661	11 898	2,95	0,933	0,2
	CHCl <sub>3</sub>	381	647	10 791	4,82 (83,52%), 277,80 (16,48%)	1,266	0,2
	Ciało stałe	481	584	3 667	586,83	1,193	31
	EtOH:MeOH (77K)	368	505, 533	8 412	6 500 (70,03%), 15 620 (29,97%)	1,070	
	Cienka warstwa	310	369,566	-	-	-	0,8
		340	562	-	-	-	
		400	562	-	-	-	
	blenda PVK:PBD (2%)	310	396,551	-	-	396 nm	3,3
		340	390,551	-	-	551 nm	2,6
	blenda PVK:PBD (15%)	310	379,562	-	-	379nm	1,6
		340	379,544	-	-	551nm	4,3
<b>16</b>	MeCN	375	650	11 282	4,77 (83,09%), 0,66 (16,91%)	1,047	0,5
	CHCl <sub>3</sub>	384	658	10 844	4,38	1,088	0,4
	Ciało stałe	471	574	3 810	9 539,0 (87,12%), 2 402,9 (12,88%)	1,072	1,2
	EtOH:MeOH (77K)	389	536, 568	7 050	465 271,6 (77,26%),	1,109	

					144 424,4 (22,74%)		
	Cienka warstwa	310 340 400	368, 579 435 435	- - -	- - -	- - -	0,4
	blenda PVK (15%)	330 390	377, 570 442, 467	- -	- -	- -	- -
	blenda PVK:PBD (2%)	310 340	392, 554 403, 552	- -	- -	- -	1,6
	blenda PVK:PBD (15%)	310 340	379, 588 400, 595	- -	- -	- -	1,8
<b>17</b>	MeCN	336	510	10 154	4,63	1,072	0,3
		384	661	10 913	3,26 (87,34%), 18,43 (12,66%)	1,295	
	CHCl <sub>3</sub>	391	661	10 447	4,59 (91,41%), 34,38 (8,59%)	1,268	0,2
	Ciało stałe	489	631	4 602	10 330 (4,91%), 51 230 (95,09%)	1,138	1,0
	EtOH:MeOH (77K)	389	525, 565, 605	6 659	56 790 (38,95%), 182 980 (61,05%)	1,102	
	Cienka warstwa	310	367	-	-	-	0,5
		340	-	-	-	-	
		400	585	-	-	-	
	blenda PVK:PBD (2%)	310	392, 552	-	-	392 nm	3,8
		340	389	-	-	552 nm	2,4
<b>18</b>	MeCN	452	687	7 570	2,5	1,037	1,9
		456	687	7 370	4,5	1,261	2,0
	CHCl <sub>3</sub>	421	636	8 030	16,9 (95,00%), 59,4 (5,00%)	1,109	1,2
	CHCl <sub>3</sub> arg	425	637	7 830	17,4 (94,40%), 63,9 (5,60%)	1,119	1,3
	Ciało stałe	494	636	4 520	281,68 (61,85%), 3081,25 (38,15%)	1,192	0,67
	EtOH:MeOH (77K)	444	580	5 281	263 293,5 (77,92%), 103 380,6 (22,08%)	1,056	-
<b>19</b>	MeCN	458	702	7 589	0,079	1,426	0,36



	CHCl <sub>3</sub>	404	507	5 029	3,74	1,073	0,14
		432	617	6 941	3,04 (20,60%), 49,78 (79,40%)	1,103	
	Ciało stałe	522	625	3 157	696,33 (44,36%), 3 541 (55,65%)	1,131	1,29
	EtOH:MeOH (77K)	429	588	6 303	93 460 (20,55%), 279 070 (79,45%)	1,022	
	Cienka warstwa	330	384, 575	-	-	-	-
		370	415, 438	-	-	-	1,65
	blenda PVK:PBD (2%)	310	397, 564	-	-	-	6,84
20	MeCN	432	696	8 780	4,5 (72,50%), 36,3 (27,60%)	1,185	0,6
	MeCNarg	445	698	8 145	4,7 (52,70%), 43,4 (47,30%)	1,347	0,8
	CHCl <sub>3</sub>	356	509	8 440	3,83	1,082	1,0
		411	635	8 580	4,96 (52,31%), 26,31 (47,69%)	1,199	0,7
	CHCl <sub>3</sub> arg	358	510	8 325	4,1	1,072	1,0
		417	634	8 210	5,2 (37,70%), 23,5 (62,30%)	1,110	0,8
	Ciało stałe	536	653	3 343	0,51 (46,15%), 15,04 (13,95%), 169,55 (39,90%)	1,222	0,43
	EtOH:MeOH (77K)	435	585	5 894	4 380 (2,87%), 93 120 (22,12%), 277 180 (75,01%)	1,045	
21	Cienka warstwa	324	378, 531	-	-	-	-
		372	420, 442	-	-	-	-
	MeCN	433	672	8 214	3,9 (34,00%), 30,3 (66,00%)	0,981	0,8
	MeCNarg	420	661	8 680	5,9 (47,90%), 67,1 (52,00%)	1,023	1,0
	CHCl <sub>3</sub>	409	651	9 090	5,9 (93,90%), 44,7 (6,10%)	1,083	0,4
	CHCl <sub>3</sub> arg	404	650	9 370	6,2 (96,10%), 88,8 (3,90%)	0,966	0,6
	Ciało stałe	470	571	3 763	1 364,96 (22,64%), 6 537,38 (77,36%)	1,265	8,70
	EtOH:MeOH (77K)	419	570	6 322	71 570 (27,40%), 235 640 (72,60%)	1,138	
22	Cienka warstwa	323	374, 527	-	-	-	-
	MeCN	445	699	8 170	14,60	1,121	0,4
	MeCNarg	456	695	7 540	14,60	0,906	0,4
	CHCl <sub>3</sub>	440	625	6 730	9,1 (60,40%), 237,7 (39,60%)	1,066	0,7

	CHCl <sub>3</sub> arg	447	628	6 450	9,1 (53,30%), 252,2 (46,70%)	1,112	0,8
	Ciało stałe	515	604	2 861	898,48 (30,63%), 3 903,02 (69,37%)	1,183	1,29
	EtOH:MeOH (77K)	453	569, 601sh	4 500	111 750 (31,94%), 301 260 (68,06%)	1,259	
	Cienka warstwa	320	369, 529	-	-	-	-
<b>23</b>	MeCN	415	671, 737	9 193	3,09 (22,34%), 139,23 (77,66%)	0,954	0,77
	CHCl <sub>3</sub>	411	682, 739	9 668	3,12 (7,43%), 126,86 (92,57%)	1,149	0,71
	Ciało stałe	548	671, 737	3 345	3 672	1,125	1,51
	EtOH:MeOH (77K)	414	656, 728	8 911	24 780 (39,58%), 69 700 (60,42%)	1,084	
	Cienka warstwa	330	417, 437	-	-	-	-
	blenda PVK (15%)	330	378	-	-	-	-
	blenda PVK:PBD (15%)	330	383	2 792	-	-	1,02
<b>24</b>	MeCN	448	682, 739	8 307	1,05 (40,58%), 155,07 (59,42%)	1,141	0,88
	CHCl <sub>3</sub>	439	691, 735	7 659	2,35 (3,22%), 198,82 (96,78%)	1,173	0,87
	Ciało stałe	521	694, 763	4 785	12 000 (22,02%), 58 210 (77,98%)	1,233	2,03
	EtOH:MeOH (77K)	442	668, 738	7 675	159,4 (2,95%), 122 950 (97,05%)	1,207	
	Cienka warstwa	330	377, 500	-	-	-	-
	blenda PVK (15%)	330	377, 573	-	-	-	-
	blenda PVK:PBD (15%)	330	377, 500	-	-	-	1,06, 1,27
	blenda PVK:PBD (2%)	330	402	4 110	-	-	-
<b>25</b>	MeCN	393	756	12 218	3,16	1,023	0,34
	CHCl <sub>3</sub>	423	736	10 054	4,61	1,202	0,88
	Ciało stałe	470	625	5 277	283,95	1,016	9,21
	EtOH:MeOH (77K)	389	605	9 178	1 116,66	1,147	
<b>26</b>	MeCN	385	726	10 149	5,02	1,109	0,49
	CHCl <sub>3</sub>	415	717	12 200	7,29	1,082	0,51
	Ciało stałe	441	669	7 728	34,88 (72,93%), 274,06 (27,07%)	1,063	0,70

	EtOH:MeOH (77K)	378	570	8 911	1 763 (61,10%), 5 279 (38,90%)	1,024	
	Cienka warstwa	330	378,505,596	2 281	-	-	-
	blenda PVK (15%)	330	381, 500	2 823	-	-	-
	blenda PBD (15%)	300	382, 604	2 724	-	-	3,83, 3,75
27	MeCN	395	703	11 092	13,50 (17,44%), 49,94 (82,56%)	1,135	0,98
	CHCl <sub>3</sub>	417	704	9 776	6,05 (14,70%), 37,55 (85,30%)	1,179	0,73
	Ciało stałe	548	698	3 922	9,04 (47,39%), 28,70 (52,61%)	1,060	0,73
	EtOH:MeOH (77K)	391	568	7 970	2 698 (74,88%), 15 550 (25,12%)	1,100	
	Cienka warstwa	330	390	2 930	-	-	-
	blenda PVK (15%)	330	376, 536	2 474	-	-	-
	blenda PBD (15%)	330	379, 538	2 517	-	-	1,94, 1,77
28	MeCN	392	735	11 905	4,44	1,035	0,36
	CHCl <sub>3</sub>	419	727	10 111	6,38	1,092	0,28
	Ciało stałe	502	650	4 536	68,51 (54,28%), 205,69 (45,72%)	0,924	2,54
	EtOH:MeOH (77K)	392	585	8 416	1 822,8 (85,47%), 9 198,9 (14,53%)	1,061	
	Cienka warstwa	330 370	383, 609 412, 437, 609	- -	- -	- -	1,87 -
	blenda PVK:PBD (2%)	310	398	-	-	-	-
29	MeCN	383	724	12 298	4,92	1,057	0,3
	CHCl <sub>3</sub>	403	721	10 944	7,27	0,929	0,3
	Ciało stałe	502	632	4 098	10,96 (1,49%), 167,93 (98,51%)	1,117	6,0
	EtOH:MeOH (77K)	386	577	8 576	2 165 (87,54%), 11 286 (12,46%)	0,993	
	Cienka warstwa	310 340 400	374 604 602	- - -	- - -	- - -	0,9
	blenda PVK:PBD (2%)	310	392	-	-	392 nm	2,5
		340	388, 577	-	-	577 nm	2,9

	blenda PVK:PBD (15%)	310	373	-	-	373 nm	1,0
		340	388, 577	-	-	577 nm	3,4
<b>30</b>	MeCN	390	732	11 980	4,57	1,170	0,4
	CHCl <sub>3</sub>	401	720	11 049	7,03	1,036	0,4
	Ciało stałe	498	645	4 576	79,95	1,232	3,4
	EtOH:MeOH (77K)	400	546, 583	6 685	710 (6,69%), 24 410 (15,58%), 175 240 (77,73%)	1,029	
	Cienka warstwa	310	372	-	-	-	0,8
		340	408, 610	-	-	-	
		400	610	-	-	-	
	blenda PVK:PBD (2%)	310	398	-	-	-	0,8
		340	406, 580	-	-	-	
	blenda PVK:PBD (15%)	310	372	-	-	-	1,7
		340	377, 596	-	-	-	
<b>31</b>	MeCN	388	728	12 037	4,64	0,959	0,3
	CHCl <sub>3</sub>	375	722	12 816	6,88	0,985	0,5
	Ciało stałe	484	634	4 888	156,51	1,136	5,0
	EtOH:MeOH (77K)	397	543, 575	7 798	2 870 (59,27%), 21 640 (40,73%)	1,106	
	Cienka warstwa	310	375	-	-	-	0,6
		340	619	-	-	-	
		400	619	-	-	-	
	blenda PVK:PBD (2%)	310	398	-	-	-	3,3
		340	398	-	-	-	
	blenda PVK:PBD (15%)	310	378	-	-	-	2,1
		340	380, 600	-	-	-	
<b>32</b>	MeCN	473	737	7 570	4,2 (59,80%), 132 (40,20%)	1,044	0,3
	MeCNarg	472	732	7 525	7,1 (23,50%), 490 (76,50%)	1,051	0,7
	CHCl <sub>3</sub>	445	702	8 230	10,8	1,007	0,3
	CHCl <sub>3</sub> arg	445	697	8 125	13,0	1,120	0,3
	Ciało stałe	561	671	2 922	0,62 (33,45%), 84,58 (66,55%)	0,955	0,39
			736	4 238	30 (33,81%), 146,74 (35,38%),	1,071	

					807,15 (30,81%)		
	EtOH:MeOH (77K)	451	596	5 394	66 010 (41,15%), 174 560 (58,85%)	1,001	
	Cienka warstwa	324	375, 523	-	-	-	-
33	MeCN	450	741	8 727	0,08 (84,69%), 6,98 (15,31%)	1,232	0,25
	CHCl <sub>3</sub>	427	536	4 762	2,06 (48,61%), 4,03 (51,39%)	0,986	0,17
		463	686	7 021	15,07	1,212	0,59
	Ciało stałe	551	652	2 811	114,52 (20,80%), 613,27 (79,20%)	1,130	1,53
		563	752	4 464	280,52 (45,77%), 1 163 (54,23%)	1,073	
	EtOH:MeOH (77K)	457	607	5 407	69 340 (23,27%), 212 650 (76,73%)	1,117	
	Cienka warstwa	330	413,435	-	-	-	2,86
	blenda PVK:PBD (1%)	340	400	-	-	-	4,36
	blenda PVK:PBD (2%)	340	380,395	-	-	-	2,56
34	blenda PVK:PBD (15%)	340	382, 598	-	-	-	2,54
	MeCN	470	744	7 840	6,0 (44,00%), 125,5 (56,00%)	1,209	2,2
	MeCNarg	465	750	8 170	9,0 (16,70%), 181,9 (83,30%)	1,215	3,2
	CHCl <sub>3</sub>	450	705	8 040	10,6	0,972	0,5
	CHCl <sub>3</sub> arg	457	701	7 660	12,6	1,033	0,6
	Ciało stałe	563	660	2 610	1,35 (28,12%), 120 (12,35%), 850,65 (59,50%)	1,062	0,14
	EtOH:MeOH (77K)	443	598	5 851	57 610 (37,06%), 152 530 (62,94%)	1,134	
	Cienka warstwa	322	380, 488	-	-	-	-
35	MeCN	433	723	9 260	3,8 (2,70%), 71,6 (97,30%)	1,027	0,1
	MeCNarg	430	727	9 500	9,3 (49,70%), 92,9 (50,30%)	0,937	0,2
	CHCl <sub>3</sub>	412	716	10 310	8,1	0,960	0,8
	CHCl <sub>3</sub> arg	428	716	9 400	8,9	1,015	0,9
	Ciało stałe	492	618	4 144	269,05 (19,69%), 1 110,67 (80,31%)	1,203	1,61
			682	5 662	326,01 (24,55%), 1 210,47	1,121	

					(75,45%)		
	EtOH:MeOH (77K)	425	578	6 228	3 300 (6,96%), 31 460 (35,09%), 95 430 (57,95%)	1,024	
	Cienka warstwa	321	380, 491	-	-	-	-
36	MeCN	461	728	7 960	32,9	1,056	0,4
	MeCNarg	470	734	7650	41,6	1,163	0,6
	CHCl <sub>3</sub>	462	706	7 480	7,9 (90,13%), 212,4 (9,87%)	1,252	2,1
	CHCl <sub>3</sub> arg	467	708	7 290	7,6 (96,30%), 451,4 (3,70%)	1,391	2,4
	Ciało stałe	538	609	2 167	28,05 (22,54%), 113,32 (77,46%)	1,253	2,53
		553	756	4 856	40,72 (28,63%), 148,61 (71,37%)	1,093	
	EtOH:MeOH (77K)	457	579, 614sh	4 611	49 460 (51,75%), 154 090 (48,25%)	1,074	
37	Cienka warstwa	320	375, 527	-	-	-	-
	MeCN	403	736	11 227	3,39	1,129	0,34
	CHCl <sub>3</sub>	430	732	9 595	4,77	1,172	0,38
	Ciało stałe	486	623	4 525	76,15 (20,11%), 214,07 (79,89%)	1,071	0,19
	EtOH:MeOH (77K)	410	587	7 354	2 691 (73,41%), 10 914 (26,59%)	1,077	
	Cienka warstwa	330	384, 593	-	-	-	1,55
		370	412, 437	-	-	-	1,41
38	blenda PVK:PBD (2%)	330	407	-	-	-	9,56
	MeCN	398	730	11 427	3,90	1,156	0,2
	CHCl <sub>3</sub>	440	684	8 107	5,31 (53,03%), 185,29 (46,97%)	1,050	0,4
	Ciało stałe	498	628	4 157	217,21	1,157	9,0
	EtOH:MeOH (77K)	389	575	8 316	2 589 (69,75%), 9 182 (30,25%)	1,066	
	Cienka warstwa	310	370	-	-	-	0,6
		340	599	-	-	-	
		400	599	-	-	-	
	blenda PVK:PBD (2%)	310	403, 578	-	-	403 nm	2,2
		340	402, 587	-	-	587 nm	2,3
	blenda PVK:PBD	310	379, 588	-	-	379 nm	1,2

	(15%)	340	400, 595	-	-	588 nm	2,2
<b>39</b>	MeCN	400	731	11 320	3,57	1,016	0,3
	CHCl <sub>3</sub>	387	505	6 038	2,16 (8,02%), 7,39 (91,98%)	1,092	0,2
		419	718	9 939	5,32	1,049	0,3
	Ciało stałe	496	636	4 438	59,13 (48,39%), 203,22 (51,61%)	1,245	2,2
	EtOH:MeOH (77K)	409	550, 586	6 268	3 120 (8,20%), 44 170 (25,62%) 153 390 (66,17%)	1,061	
	Cienka warstwa	310	397	-	-	-	0,2
		340	408, 588	-	-	-	
		400	588	-	-	-	
<b>40</b>	blenda PVK:PBD (2%)	310	390	-	-	-	1,2
		340	395, 588	-	-	-	
	blenda PVK:PBD (15%)	310	374, 578	-	-	-	2,3
		340	380, 595	-	-	-	
	MeCN	386	729	12 189	3,78	1,031	0,3
	CHCl <sub>3</sub>	421	717	9 806	5,39	1,133	0,6
	Ciało stałe	504	631	3 993	50,97 (24,40%), 148,50 (75,60%)	1,147	4,8
	EtOH:MeOH (77K)	404	538, 580, 619sh	6 165	14 310 (37,91%), 54 960 (62,09%)	0,987	
<b>41</b>	Cienka warstwa	310	370, 449sh	-	-	-	-
		340	-	-	-	-	-
		400	370, 449sh	-	-	-	-
	MeCN	475	784	8 300	43,5	1,443	0,7
	MeCNarg	473	787	8 435	45,7	1,168	0,9
	CHCl <sub>3</sub>	456	694	7 520	4,2 (17,70%), 13,9 (82,30%)	1,037	0,8
	CHCl <sub>3</sub> arg	454	695	7 640	5,5 (17,50%), 11,6 (67,00%), 630 (15,50%)	1,025	1,7
	Ciało stałe	542	634	2 677	2,66 (22,36%), 133,55 (26,10%), 543,31 (59,53%)	1,004	1,11
<b>42</b>	EtOH:MeOH (77K)	459	619	5 631	31 440 (32,56%), 83 210 (67,44%)	1,121	
	Cienka warstwa	324	374, 492	-	-	-	-
	MeCN	480	781	8 029	0,06 (23,73%), 3,55 (49,78%),	1,200	0,14

					23,72 (26,49%)		
	CHCl <sub>3</sub>	462	690	7 253	10,06 (27,75%), 41,36 (72,25%)	0,980	0,93
	Ciało stałe	536	661	3 528	26,60 (8,93%), 164,58 (42,21%), 614,49 (48,86%)	0,968	2,27
	EtOH:MeOH (77K)	466	632	5 636	30 630 (23,51%), 86 330 (76,49%)	1,139	
	Cienka warstwa	370	414, 439	-	-	-	1,78
	blenda PVK:PBD (2%)	310	394	-	-	-	8,56
<b>43</b>	MeCN	396	732	11 590	3,4 (87,69%), 20,7 (12,31%)	1,165	0,7
	MeCNarg	400	747	11 610	4,6 (88,10%), 77,7 (11,90%)	1,078	2,6
	CHCl <sub>3</sub>	440	697	8 380	5,3 (42,87%), 27,5 (57,13%)	1,125	0,1
	CHCl <sub>3</sub> arg	445	698	8 145	7,9 (28,30%), 36,9 (71,70%)	1,145	0,2
	Ciało stałe	529	675	4 089	1,87 (2,99%), 37,18 (64,70%), 123,24 (32,31%)	1,119	0,86
	EtOH:MeOH (77K)	385	588	8 967	2 910 (60,93%), 16 490 (23,64%), 81 620 (15,43%)	1,136	
	Cienka warstwa	322	380, 491	-	-	-	-
<b>44</b>	MeCN	398	735	11 520	3,9 (73,44%), 52,1 (26,56%)	1,448	0,2
	MeCNarg	400	740	11 490	4,5 (68,60%), 83,9 (31,40%)	1,124	0,3
	CHCl <sub>3</sub>	421	719	9 850	6,4	1,095	0,5
	CHCl <sub>3</sub> arg	438	717	8 885	6,4	1,141	0,5
	Ciało stałe	425	667	8 537	26,41 (54,97%), 79,48 (45,03%)	1,222	2,15
	EtOH:MeOH (77K)	431	605	6 673	2 240 (19,31%), 26 010 (30,28%), 78 760 (50,41%)	0,983	
	Cienka warstwa	370	619	-	-	-	-
<b>45</b>	MeCN	445	754	9 210	38,8	1,138	0,3
	MeCNarg	460	726	7 965	53,0	1,292	0,5
	CHCl <sub>3</sub>	460	704	7 540	7,3 (96,56%), 47,5 (3,44%)	1,339	0,5
	CHCl <sub>3</sub> arg	470	711	7 210	7,5 (97,70%), 165 (2,30%)	1,276	0,9
	Ciało stałe	518	644	3 777	120 (43,83%), 262,02 (56,17%)	1,124	1,66
	EtOH:MeOH (77K)	464	589, 615sh	4 574	9 150 (7,85%), 41 250 (45,57%),	0,995	



					113 410 (46,58%)		
	Cienka warstwa	320	374, 492	-	-	-	-

**Tabela A5.** Parametr lambda ( $\Lambda$ ), siła oscylatora ( $f$ ), udział oraz charakter orbitali molekularnych dla pierwszych 10 stanów wzbudzonych ligandów 4'-Ph-terpy i 4'-(N-pirolidyllo-Ph)-terpy. Obliczenia przeprowadzone dla funkcjonału PBE1PBE, bazy def2-TZVPD/def2-TZVP oraz rozpuszczalnika MeCN (model PCM).

	$\Lambda$	$f$	%	charakter	
4'-Ph-terpy					
S <sub>1</sub>	0,633	0,229	86	H → L	$\pi_{\text{terpy}} \rightarrow \pi^*_{\text{terpy}}/\pi^*_{\text{R}}$
			11	H-1 → L+1	$\pi_{\text{R}}-\pi_{\text{terpy}} \rightarrow \pi^*_{\text{terpy}}$
S <sub>2</sub>	0,536	0,003	75	H-2 → L	$\pi_{\text{R}}/\sigma_{\text{terpy}}/\pi_{\text{terpy}} \rightarrow \pi^*_{\text{terpy}}/\pi^*_{\text{R}}$
S <sub>3</sub>	0,430	0,002	73	H-2 → L+1	$\pi_{\text{R}}/\sigma_{\text{terpy}}/\pi_{\text{terpy}} \rightarrow \pi^*_{\text{terpy}}$
			10	H-3 → L+1	$\pi_{\text{R}} \rightarrow \pi^*_{\text{terpy}}$
S <sub>4</sub>	0,815	0,365	94	H → L+1	$\pi_{\text{terpy}} \rightarrow \pi^*_{\text{terpy}}$
S <sub>5</sub>	0,688	0,394	93	H-1 → L	$\pi_{\text{R}}-\pi_{\text{terpy}} \rightarrow \pi^*_{\text{terpy}}/\pi^*_{\text{R}}$
S <sub>6</sub>	0,467	0,337	69	H-1 → L+1	$\pi_{\text{R}}-\pi_{\text{terpy}} \rightarrow \pi^*_{\text{terpy}}$
			10	H → L	$\pi_{\text{terpy}} \rightarrow \pi^*_{\text{terpy}}/\pi^*_{\text{R}}$
S <sub>7</sub>	0,463	0,072	54	H-5 → L+1	$\sigma_{\text{terpy}}/\pi_{\text{terpy}} \rightarrow \pi^*_{\text{terpy}}$
			13	H-6 → L	$\pi_{\text{terpy}} \rightarrow \pi^*_{\text{terpy}}/\pi^*_{\text{R}}$
			10	H-1 → L+1	$\pi_{\text{R}}-\pi_{\text{terpy}} \rightarrow \pi^*_{\text{terpy}}$
S <sub>8</sub>	0,371	0,003	60	H-5 → L	$\sigma_{\text{terpy}}/\pi_{\text{terpy}} \rightarrow \pi^*_{\text{terpy}}/\pi^*_{\text{R}}$
			25	H-6 → L+1	$\pi_{\text{terpy}} \rightarrow \pi^*_{\text{terpy}}$
S <sub>9</sub>	0,506	0,014	64	H-3 → L	$\pi_{\text{R}} \rightarrow \pi^*_{\text{terpy}}/\pi^*_{\text{R}}$
			11	H-1 → L+5	$\pi_{\text{R}}-\pi_{\text{terpy}} \rightarrow \pi^*_{\text{R}}$
S <sub>10</sub>	0,577	0,200	41	H-4 → L+1	$\pi_{\text{terpy}} \rightarrow \pi^*_{\text{terpy}}$
			31	H → L+2	$\pi_{\text{terpy}} \rightarrow \pi^*_{\text{terpy}}$
4'-(N-pirolidylo-Ph)-terpy					
S <sub>1</sub>	0,269	0,001	96	H → L	$\pi_{\text{R}} \rightarrow \pi^*_{\text{terpy}}$
S <sub>2</sub>	0,422	0,587	97	H → L+1	$\pi_{\text{R}} \rightarrow \pi^*_{\text{terpy}}/\pi^*_{\text{R}}$
S <sub>3</sub>	0,212	0,131	98	H → L+2	$\pi_{\text{R}} \rightarrow \pi^*_{\text{terpy}}$
S <sub>4</sub>	0,667	0,265	84	H-1 → L+1	$\pi_{\text{terpy}} \rightarrow \pi^*_{\text{terpy}}/\pi^*_{\text{R}}$
S <sub>5</sub>	0,516	0,115	73	H → L+5	$\pi_{\text{R}} \rightarrow \pi^*_{\text{R}}$
			13	H → L+3	$\pi_{\text{R}} \rightarrow \pi^*_{\text{terpy}}$
S <sub>6</sub>	0,507	0,005	63	H-2 → L+1	$\pi_{\text{R}}/\sigma_{\text{terpy}}/\pi_{\text{terpy}} \rightarrow \pi^*_{\text{terpy}}/\pi^*_{\text{R}}$
			12	H-4 → L+1	$\pi_{\text{R}}/\pi_{\text{terpy}} \rightarrow \pi^*_{\text{terpy}}/\pi^*_{\text{R}}$
			11	H-5 → L	$\sigma_{\text{terpy}}/\pi_{\text{terpy}} \rightarrow \pi^*_{\text{terpy}}$
S <sub>7</sub>	0,602	0,242	42	H-1 → L	$\pi_{\text{terpy}} \rightarrow \pi^*_{\text{terpy}}$
			32	H-2 → L	$\pi_{\text{R}}/\sigma_{\text{terpy}}/\pi_{\text{terpy}} \rightarrow \pi^*_{\text{terpy}}$
S <sub>8</sub>	0,593	0,256	40	H-1 → L	$\pi_{\text{terpy}} \rightarrow \pi^*_{\text{terpy}}$
			35	H-2 → L	$\pi_{\text{R}}/\sigma_{\text{terpy}}/\pi_{\text{terpy}} \rightarrow \pi^*_{\text{terpy}}$
S <sub>9</sub>	0,200	0,007	86	H → L+3	$\pi_{\text{R}} \rightarrow \pi^*_{\text{terpy}}$
			12	H → L+5	$\pi_{\text{R}} \rightarrow \pi^*_{\text{R}}$
S <sub>10</sub>	0,555	0,143	84	H → L+4	$\pi_{\text{R}} \rightarrow \pi^*_{\text{R}}/\pi^*_{\text{terpy}}$
			11	H-1 → L	$\pi_{\text{terpy}} \rightarrow \pi^*_{\text{terpy}}$

**Tabela A6.** Zestawienie danych MS-CASPT2 dla 4 najniżej leżących stanów elektronowych liganda 4'-Ph-terpy.

	E(eV)	$\lambda$ (nm)	$f$	Obsadzenie aktywnych orbitali	Waga CSF (%)	Charakter wzbudzenia
S <sub>0</sub>	0,00	0,0		2 2 2 2 2 2 0 0 0 0 0 0	84	
S <sub>1</sub>	4,56	272,2	0,1711	2 2 2 2 2 $\uparrow\downarrow$ 0 0 0 0 0	56	$\pi_{\text{terpy}}/\pi_{\text{R}} \rightarrow \pi^*_{\text{terpy}}/\pi^*_{\text{R}}$
				2 2 2 2 $\uparrow$ 2 0 $\downarrow$ 0 0 0 0	7	$\pi_{\text{R}}/\pi_{\text{terpy}} \rightarrow \pi^*_{\text{terpy}}$
S <sub>2</sub>	5,09	243,7	0,1775	2 2 2 2 2 $\uparrow$ 0 $\downarrow$ 0 0 0 0	49	$\pi_{\text{terpy}}/\pi_{\text{R}} \rightarrow \pi^*_{\text{terpy}}$
				2 2 2 2 $\uparrow$ 2 $\downarrow$ 0 0 0 0 0	12	$\pi_{\text{R}}/\pi_{\text{terpy}} \rightarrow \pi^*_{\text{terpy}}/\pi^*_{\text{R}}$
S <sub>3</sub>	5,26	235,9	0,5599	2 2 2 2 $\uparrow$ 2 $\downarrow$ 0 0 0 0 0	49	$\pi_{\text{R}}/\pi_{\text{terpy}} \rightarrow \pi^*_{\text{terpy}}/\pi^*_{\text{R}}$
				2 2 2 2 2 $\uparrow\downarrow$ 0 0 0 0 0	13	$\pi_{\text{terpy}}/\pi_{\text{R}} \rightarrow \pi^*_{\text{terpy}}/\pi^*_{\text{R}}$
				2 2 2 2 2 $\uparrow$ 0 $\downarrow$ 0 0 0 0	10	$\pi_{\text{terpy}}/\pi_{\text{R}} \rightarrow \pi^*_{\text{terpy}}$
S <sub>4</sub>	5,76	215,4	0,8560	2 2 2 2 2 $\uparrow$ 0 0 0 $\downarrow$ 0 0	14	$\pi_{\text{terpy}}/\pi_{\text{R}} \rightarrow \pi^*_{\text{terpy}}$
				2 2 2 2 $\uparrow$ 2 0 $\downarrow$ 0 0 0 0	14	$\pi_{\text{R}}/\pi_{\text{terpy}} \rightarrow \pi^*_{\text{terpy}}$
				2 $\uparrow$ 2 2 2 2 0 $\downarrow$ 0 0 0 0	13	$\pi_{\text{terpy}} \rightarrow \pi^*_{\text{terpy}}$
				2 2 2 2 2 $\uparrow$ 0 $\downarrow$ 0 0 0 0	8	$\pi_{\text{terpy}}/\pi_{\text{R}} \rightarrow \pi^*_{\text{terpy}}$
				2 $\uparrow$ 2 2 2 2 $\downarrow$ 0 0 0 0 0	6	$\pi_{\text{terpy}} \rightarrow \pi^*_{\text{terpy}}/\pi^*_{\text{R}}$
				2 2 2 2 2 $\uparrow\downarrow$ 0 0 0 0 0	5	$\pi_{\text{terpy}}/\pi_{\text{R}} \rightarrow \pi^*_{\text{terpy}}/\pi^*_{\text{R}}$

**Tabela A7.** Zestawienie danych MS-CASPT2 dla 4 najniżej leżących stanów elektronowych liganda 4'-(N-pirolidyllo-Ph)-terpy.

	E(eV)	$\lambda$ (nm)	$f$	Obsadzenie aktywnych orbitali	Waga CSF (%)	Charakter wzbudzenia
S <sub>0</sub>	0,00	0,0		2 2 2 2 2 2 0 0 0 0 0 0	84	
S <sub>1</sub>	3,56	348,6	0,0200	2 2 2 $\uparrow$ 2 2 0 $\downarrow$ 0 0 0 0	82	$\pi_{\text{R}}/\pi_{\text{terpy}} \rightarrow \pi^*_{\text{terpy}}/\pi^*_{\text{R}}$
S <sub>2</sub>	3,92	316,2	0,7003	2 2 2 $\uparrow$ 2 2 $\downarrow$ 0 0 0 0 0	79	$\pi_{\text{R}}/\pi_{\text{terpy}} \rightarrow \pi^*_{\text{terpy}}$
S <sub>3</sub>	4,96	249,9	0,1818	2 2 2 $\uparrow$ 2 2 0 0 $\downarrow$ 0 0 0	34	$\pi_{\text{R}}/\pi_{\text{terpy}} \rightarrow \pi^*_{\text{R}}$
				2 2 $\uparrow$ 2 2 2 0 $\downarrow$ 0 0 0 0	26	$\pi_{\text{R}}/\pi_{\text{terpy}} \rightarrow \pi^*_{\text{terpy}}/\pi^*_{\text{R}}$
				2 2 $\uparrow\downarrow$ 2 2 0 $\uparrow\downarrow$ 0 0 0	6	$\pi_{\text{R}}/\pi_{\text{terpy}} \rightarrow \pi^*_{\text{R}}$ $\pi_{\text{R}}/\pi_{\text{terpy}} \rightarrow \pi^*_{\text{terpy}}/\pi^*_{\text{R}}$
S <sub>4</sub>	5,14	241,2	0,1112	2 2 2 2 $\uparrow$ 2 0 $\downarrow$ 0 0 0 0	47	$\pi_{\text{terpy}} \rightarrow \pi^*_{\text{terpy}}/\pi^*_{\text{R}}$
				2 2 $\uparrow$ 2 2 2 $\downarrow$ 0 0 0 0 0	8	$\pi_{\text{R}}/\pi_{\text{terpy}} \rightarrow \pi^*_{\text{terpy}}$

**Tabela A8.** Zestawienie wartości potencjałów jonizacji (IP) oraz powinowactw elektronowych (EA), zarówno wertykalnych jak i adiabatycznych, a także energii reorganizacji dla dziur ( $\lambda_{\text{hole}}$ ) i elektronów ( $\lambda_{\text{electron}}$ ), potencjałów ekstrakcji dziur (HEP) i elektronów (EEP), przerw energetycznych ( $E_g$ ) oraz różnic w energii reorganizacji ( $\Delta\lambda$ ). Obliczenia przeprowadzone dla funkcjonału PBE1PBE, bazy def2-TZVPD/def2-TZVP oraz rozpuszczalnika MeCN (model PCM).

Kompleks	IP (v) [eV]	EA (v) [eV]	IP (a) [eV]	EA (a) [eV]	$\lambda_{\text{hole}}$ [eV]	$\lambda_{\text{electron}}$ [eV]	HEP [eV]	EEP [eV]	$E_g$ [eV]	$\Delta\lambda$ [eV]
1	-6,03	-2,79	-5,79	-2,97	0,62	0,37	-5,41	-3,16	2,82	0,25
2	-6,15	-2,90	-5,81	-3,05	0,72	0,29	-5,43	-3,20	2,77	0,43
3	-6,07	-2,94	-5,63	-3,07	1,24	0,27	-4,83	-3,21	2,56	0,97
4	-5,88	-3,02	-5,73	-3,13	0,29	0,21	-5,59	-3,23	2,60	0,07
5	-6,08	-3,02	-5,64	-3,14	1,22	0,24	-4,86	-3,26	2,50	0,98
6	-5,77	-2,87	-5,57	-3,01	0,41	0,29	-5,36	-3,16	2,56	0,12
7	-6,08	-2,98	-5,64	-3,13	1,27	0,29	-4,81	-3,27	2,50	0,98
8	-6,09	-2,94	-5,65	-3,10	1,25	0,32	-4,84	-3,26	2,55	0,93
9	-6,10	-3,01	-5,66	-3,19	1,25	0,35	-4,85	-3,35	2,47	0,90
10	-6,16	-2,91	-5,82	-3,06	0,71	0,31	-5,45	-3,22	2,76	0,40
11	-6,16	-2,89	-5,83	-3,05	0,71	0,33	-5,45	-3,21	2,78	0,39
12	-6,08	-2,92	-5,64	-3,08	1,24	0,32	-4,84	-3,24	2,57	0,93
13	-6,09	-2,93	-5,65	-3,09	1,24	0,32	-4,84	-3,24	2,56	0,93
14	-6,09	-2,91	-5,65	-3,07	1,25	0,32	-4,84	-3,23	2,58	0,93
15	-6,06	-2,83	-5,62	-3,00	1,22	0,34	-4,84	-3,17	2,63	0,88
16	-5,93	-2,83	-5,80	-3,01	0,27	0,35	-5,67	-3,18	2,80	0,08
17	-6,04	-2,87	-5,63	-3,02	1,19	0,31	-4,84	-3,18	2,61	0,88
18	-5,45	-2,77	-5,39	-2,93	0,15	0,34	-5,30	-3,11	2,45	0,19
19	-5,38	-2,76	-5,32	-2,93	0,11	0,34	-5,26	-3,10	2,39	0,23
20	-5,53	-2,79	-5,30	-2,96	0,30	0,35	-5,22	-3,14	2,34	0,05
21	-5,65	-2,80	-5,41	-2,97	0,36	0,34	-5,29	-3,14	2,44	0,02
22	-5,41	-2,85	-5,33	-3,01	0,14	0,34	-5,26	-3,19	2,32	0,20
23	-6,06	-3,20	-5,69	-3,31	0,99	0,22	-5,07	-3,42	2,38	0,77
24	-5,91	-3,16	-5,77	-3,27	0,28	0,22	-5,63	-3,38	2,50	0,06
25	-6,12	-3,14	-5,71	-3,29	1,04	0,28	-5,08	-3,43	2,42	0,75
26	-6,13	-3,11	-5,72	-3,27	1,02	0,31	-5,11	-3,43	2,45	0,70
27	-6,13	-3,17	-5,73	-3,34	1,02	0,32	-5,11	-3,50	2,39	0,70
28	-6,18	-3,06	-5,85	-3,22	0,70	0,32	-5,48	-3,38	2,63	0,38
29	-6,16	-3,00	-5,83	-3,17	0,71	0,34	-5,45	-3,34	2,66	0,38

<b>30</b>	-5,96	-3,00	-5,82	-3,18	0,27	0,36	-5,69	-3,36	2,64	0,08
<b>31</b>	-6,14	-3,05	-5,84	-3,21	0,67	0,32	-5,47	-3,37	2,63	0,35
<b>32</b>	-5,49	-2,93	-5,43	-3,10	0,15	0,35	-5,34	-3,28	2,32	0,20
<b>33</b>	-5,42	-2,92	-5,36	-3,10	0,12	0,35	-5,30	-3,27	2,27	0,23
<b>34</b>	-5,55	-2,95	-5,34	-3,13	0,29	0,35	-5,26	-3,31	2,21	0,06
<b>35</b>	-5,68	-2,97	-5,44	-3,14	0,35	0,35	-5,33	-3,31	2,30	0,00
<b>36</b>	-5,44	-3,01	-5,35	-3,18	0,15	0,34	-5,28	-3,35	2,18	0,19
<b>37</b>	-6,29	-3,22	-5,97	-3,38	0,69	0,31	-5,60	-3,54	2,59	0,38
<b>38</b>	-6,18	-3,17	-5,80	-3,33	0,97	0,32	-5,21	-3,50	2,47	0,65
<b>39</b>	-5,97	-3,18	-5,84	-3,35	0,27	0,33	-5,70	-3,51	2,49	0,07
<b>40</b>	-5,98	-3,19	-5,86	-3,35	0,25	0,32	-5,73	-3,51	2,51	0,07
<b>41</b>	-5,49	-3,12	-5,43	-3,28	0,15	0,33	-5,34	-3,44	2,15	0,18
<b>42</b>	-5,42	-3,11	-5,36	-3,27	0,12	0,33	-5,30	-3,44	2,09	0,21
<b>43</b>	-5,55	-3,14	-5,34	-3,30	0,28	0,33	-5,26	-3,47	2,04	0,05
<b>44</b>	-5,68	-3,15	-5,44	-3,31	0,35	0,33	-5,33	-3,47	2,13	0,02
<b>45</b>	-5,44	-3,18	-5,35	-3,34	0,16	0,33	-5,28	-3,51	2,01	0,17

**Tabela A9.** Zestawienie maksimum pasma emisji ( $\lambda_{el}$ ) dla wybranych urządzeń OLED.

Kompleks	Warstwa aktywna	$\lambda_{el}$ [nm]
<b>1</b>	Cienka warstwa	-
	Blenda PVK (15%)	614
<b>4</b>	Cienka warstwa	-
<b>6</b>	Cienka warstwa	-
<b>7</b>	Cienka warstwa	-
	Blenda PVK:PBD (1%)	603
	Blenda PVK:PBD (2%)	608
	Blenda PVK:PBD (15%)	600
<b>8</b>	Cienka warstwa	-
	Blenda PVK:PBD (1%)	605
	Blenda PVK:PBD (2%)	601
	Blenda PVK:PBD (15%)	600
<b>9</b>	Cienka warstwa	760
	Blenda PVK:PBD (1%)	601
	Blenda PVK:PBD (2%)	608
	Blenda PVK:PBD (15%)	625
<b>10</b>	Cienka warstwa	-
	Blenda PVK (15%)	630
<b>11</b>	Cienka warstwa	-
	Blenda PVK:PBD (2%)	600
<b>12</b>	Blenda PVK (15%)	635
<b>13</b>	Blenda PVK (15%)	625
<b>14</b>	Blenda PVK (15%)	630
<b>15</b>	Cienka warstwa	642
	Blenda PVK:PBD (2%)	594
	Blenda PVK:PBD (15%)	630
<b>16</b>	Cienka warstwa	619
	Blenda PVK (15%)	615
	Blenda PVK:PBD (2%)	608
	Blenda PVK:PBD (15%)	609
<b>17</b>	Cienka warstwa	624
	Blenda PVK:PBD (2%)	585
	Blenda PVK:PBD (15%)	593
<b>19</b>	Cienka warstwa	638
	Blenda PVK:PBD (2%)	583
<b>20</b>	Cienka warstwa	619
<b>21</b>	Cienka warstwa	635
<b>22</b>	Cienka warstwa	642
<b>23</b>	Cienka warstwa	676
<b>24</b>	Cienka warstwa	687
	Blenda PVK:PBD (2%)	679
	Blenda PVK:PBD (15%)	686
<b>26</b>	Cienka warstwa	650
<b>27</b>	Cienka warstwa	590
	Blenda PVK:PBD (15%)	667
<b>28</b>	Cienka warstwa	651
	Blenda PVK:PBD (2%)	625
<b>29</b>	Cienka warstwa	647
	Blenda PVK:PBD (2%)	622
	Blenda PVK:PBD (15%)	622

<b>30</b>	Cienka warstwa	668
	Blenda PVK:PBD (2%)	632
	Blenda PVK:PBD (15%)	625
<b>31</b>	Cienka warstwa	658
	Blenda PVK:PBD (2%)	612
	Blenda PVK:PBD (15%)	623
<b>32</b>	Cienka warstwa	655
	Blenda PVK:PBD (2%)	613
	Blenda PVK:PBD (15%)	611
<b>33</b>	Cienka warstwa	657
	Blenda PVK:PBD (1%)	602
	Blenda PVK:PBD (2%)	606
	Blenda PVK:PBD (15%)	623
<b>34</b>	Cienka warstwa	657
<b>35</b>	Cienka warstwa	645
	Blenda PVK:PBD (2%)	603
	Blenda PVK:PBD (15%)	610
<b>36</b>	Cienka warstwa	641
<b>37</b>	Cienka warstwa	660
	Blenda PVK:PBD (2%)	600
<b>38</b>	Cienka warstwa	650
	Blenda PVK:PBD (2%)	613
	Blenda PVK:PBD (15%)	613
<b>39</b>	Cienka warstwa	635
	Blenda PVK:PBD (2%)	613
	Blenda PVK:PBD (15%)	621
<b>41</b>	Cienka warstwa	704
<b>42</b>	Cienka warstwa	655
	Blenda PVK:PBD (2%)	609
<b>43</b>	Cienka warstwa	672
	Blenda PVK:PBD (2%)	628
	Blenda PVK:PBD (15%)	610
<b>44</b>	Cienka warstwa	-
	Blenda PVK:PBD (2%)	625
	Blenda PVK:PBD (15%)	615
<b>45</b>	Cienka warstwa	681
	Blenda PVK:PBD (2%)	616
	Blenda PVK:PBD (15%)	638

**Tabela A10.** Zestawienie grubości warstwy aktywnej oraz chropowatości powierzchni (RMS) dla wybranych urządzeń OLED.

Kompleks	Warstwa aktywna	Grubość warstwy aktywnej [nm]	RMS [nm]
<b>10</b>	Blenda PVK (15%)	135	11,6
<b>12</b>	Blenda PVK (15%)	150	0,70
<b>13</b>	Blenda PVK (15%)	140	7,70
<b>14</b>	Blenda PVK (15%)	158	1,83
<b>16</b>	Blenda PVK (15%)	130	22,8
<b>24</b>	Blenda PVK:PBD (15%)	140	-
<b>32</b>	Cienka warstwa	105	31
	Blenda PVK:PBD (2%)	140	18
	Blenda PVK:PBD (15%)	179	14
<b>33</b>	Blenda PVK:PBD (2%)	109	-
	Blenda PVK:PBD (15%)	106	-
<b>34</b>	Cienka warstwa	98	37
	Blenda PVK:PBD (2%)	124	28
	Blenda PVK:PBD (15%)	156	20
<b>36</b>	Cienka warstwa	104	38
	Blenda PVK:PBD (2%)	120	23
	Blenda PVK:PBD (15%)	147	19
<b>43</b>	Cienka warstwa	79	49
	Blenda PVK:PBD (2%)	107	22
	Blenda PVK:PBD (15%)	137	15
<b>44</b>	Cienka warstwa	88	39
	Blenda PVK:PBD (2%)	115	27
	Blenda PVK:PBD (15%)	145	18